

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年12月8日(08.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/195080 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
G01N 21/77 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066608
- (22) 国際出願日: 2016年6月3日(03.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-115012 2015年6月5日(05.06.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 嘉部 量太(KABE Ryota); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 三重野 寛之(MIENO Hiroyuki); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 能塚 直人(NOTSUKA Naoto); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 安達千波矢(ADACHI Chihaya); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOSPHORESCENT EMISSIVE MATERIAL, METHOD FOR CAUSING EMISSION OF PHOSPHORESCENCE FROM PHOSPHORESCENT EMITTER, METHOD FOR MANUFACTURING PHOSPHORESCENT EMISSIVE MATERIAL, ORGANIC LIGHT EMISSIVE ELEMENT, AND GAS SENSOR

(54) 発明の名称: 燐光発光材料、燐光発光体から燐光を放射させる方法、燐光発光材料の製造方法、有機発光素子およびガスセンサー

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a phosphorescent emissive material which emits phosphorescence at high emission intensity at room temperature using a phosphorescent emitter which does not emit phosphorescence at 25°C. This phosphorescent emissive material includes a hollow body having a hollow region, the hollow body containing a phosphorescent emitter, wherein phosphorescence emission from the phosphorescent emitter at 25°C does not occur in a state in which the phosphorescent emitter is not contained in the hollow body but occurs in a state in which the phosphorescent emitter is contained in the hollow body.

(57) 要約: 25°Cにおいて燐光放射が認められない燐光発光体を用いて、室温において高い発光強度で燐光を発光する燐光発光材料を提供すること。本発明の燐光発光材料は、中空領域を有する中空体が燐光発光体を内包している燐光発光材料であって、25°Cにおける燐光発光体からの燐光放射が、燐光発光体が中空体に内包されていない状態では認められず、燐光発光体が中空体に内包された状態では認められる。



WO 2016/195080 A1

明 細 書

発明の名称：

燐光発光材料、燐光発光体から燐光を放射させる方法、燐光発光材料の製造方法、有機発光素子およびガスセンサー

技術分野

[0001] 本発明は、室温下において高い発光強度が得られる燐光発光材料、燐光発光体から燐光を放射させる方法、その燐光発光材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 燐光発光体は、エネルギーの吸収によって基底一重項状態から励起一重項状態に遷移した後、項間交差を生じて励起三重項状態に遷移し、この励起三重項状態から基底一重項状態へ戻る際に燐光を放射する物質である。ここで、励起三重項状態から基底一重項状態への遷移はスピン禁制であるため速度が遅く、励起三重項状態は一般に長寿命である。このため、燐光発光体は、通常、室温下では、励起三重項状態にある間に分子の振動により無放射失活（熱失活）し、燐光の放射を観測することができない。燐光を観測するためには、重原子効果を利用してスピン反転を加速するか、燐光発光体を液体窒素温度以下の極低温にして振動を抑えることが必要であるとされている。

これに対して、重原子効果によらず、燐光発光体の無放射失活を抑制することにより、室温下での燐光発光を実現する発光材料の開発も進められている。

[0003] 非特許文献 1 には、ホスト材料であるシクロデキストリンに燐光発光体を分散させた発光材料が開示され、この発光材料から室温下で燐光放射が確認されたことが記載されている。

また、この他の報告として、ポリメチルメタクリレート（PMMA）に燐光発光体を分散させた発光材料（非特許文献 2 参照）、ポリビニルアルコール（PVA）に燐光発光体を分散させた発光材料（非特許文献 3 参照）、ステロイドに燐光発光体を分散させた発光材料（非特許文献 4 参照）に関する

ものがあり、各文献には、これらの発光材料から室温下で燐光の放射が確認されたことが記載されている。なお、これら発光材料において、PMMA、PVA、ステロイドは、いずれもホスト材料として用いるものである。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1: S. Scypinski, L. J. C. Love, Anal. Chem., 56, 322-327 (1984)

非特許文献2: J. L. Kropp, W. R. Dawson, J. Phys. Chem., 71, 4499-4506 (1967)

非特許文献3: H. A. Al-Attar, P. P. Monkman, Adv. Funct. Mater. 22, 3824-3832 (2012)

非特許文献4: S. Hirata, K. Thani, J. Zhang, T. Yamashita, H. Kaji, S. R. Marder, T. Watanabe, C. Adachi, Adv. Funct. Mater., 23, 3386-3397 (2013)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記のように、非特許文献1～4にはシクロデキストリン等のホスト材料に発光体を分散させた発光材料から室温下での燐光放射が確認されたことが記載されている。しかしながら、本発明者らが、これらの発光材料について検討を行ったところ、以下のような問題があることが判明した。

すなわち、非特許文献1～4の発光材料において、室温下での燐光放射が確認できるのは、発光体が特定のサイズや形状である場合に限定されており、その範囲から外れる発光体を用いた場合には、室温下で燐光の発光強度が顕著に低下する。このため、使用し得る発光体の種類が制限され、汎用性が低いという問題がある。また、これらの発光材料では、ホストマトリックス中で発光体が凝集する現象が見られる。このため、発光層を均一に成膜することが困難であるとともに、発光体が本来有する発光性能を十分に発現させる

ことができない。さらに、非特許文献 1～4 で使用しているシクロデキストリン等のホスト材料は絶縁体であるため、発光材料に半導体としての機能を付与することが難しく、発光材料の応用範囲も制限されてしまう。

[0006] そこで本発明者らは、これらの問題点を解消するホスト材料として、中空領域を有する中空体に着目し、種々の燐光発光体と組み合わせて室温下で燐光放射の有無を検討したところ、広い範囲の燐光発光体において、室温下で高い発光強度の燐光が確認できることを初めて見出した。非特許文献 1～4 には、こうした中空領域を有する中空体を燐光発光体と組み合わせることは全く記載されておらず、これらの文献からは、中空領域を有する中空体と種々の燐光発光体とを組み合わせることにより、室温下で高い発光強度の燐光が確認できることは予測がつかない。

このような状況下において本発明者らは、中空領域を有する中空体と燐光発光体を組み合わせた発光材料の発光特性についてさらに検討を進め、室温下において、高い発光強度の燐光発光が得られる燐光発光材料を見出すことを目指して研究を重ねた。

課題を解決するための手段

[0007] 鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、25℃では燐光放射が認められない燐光発光体を、中空領域を有する中空体に内包させると、室温下においても燐光放射が認められるようになり、室温下で高い発光強度の燐光を発光する燐光発光材料が実現することを見出した。さらに、この燐光発光材料は、燐光発光体同士が凝集し難く、取扱い性にも優れることを見出した。具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

[1] 中空領域を有する中空体が燐光発光体を内包している燐光発光材料であって、25℃における前記燐光発光体からの燐光放射は、前記燐光発光体が前記中空体に内包されていない状態では認められず、前記燐光発光体が前記中空体に内包された状態では認められる燐光発光材料。

[2] 前記中空領域が、前記燐光発光体を 1 分子以上 2 分子未満内包することができる空間を有することを特徴とする [1] に記載の燐光発光材料。

〔３〕 前記中空領域を有する中空体が、有機金属構造体であることを特徴とする〔１〕または〔２〕に記載の燐光発光材料。

〔４〕 前記有機金属構造体が、ゼオライトイミダゾレート構造体であることを特徴とする〔３〕に記載の燐光発光材料。

〔５〕 前記有機金属構造体の金属イオンが、亜鉛イオンであることを特徴とする〔３〕または〔４〕に記載の燐光発光材料。

〔６〕 前記燐光発光体が金属原子を含まないものであることを特徴とする〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の燐光発光材料。

〔７〕 前記燐光発光体が、 π 共役性平面分子であることを特徴とする〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の燐光発光材料。

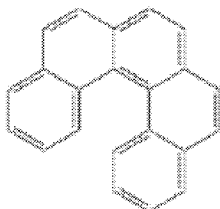
〔８〕 前記 π 共役性平面分子が、２つ以上のベンゼン環が縮合した縮合多環構造を有することを特徴とする〔７〕に記載の燐光発光材料。

〔９〕 前記縮合多環構造は、回転対称軸を有する縮合多環骨格構造であることを特徴とする〔８〕に記載の燐光発光材料。

〔１０〕 前記 π 共役性平面分子が、コロネンまたはコロネンの水素原子の一部または全部が ^2H （デューテリウムＤ）で置換されたＤ置換体であることを特徴とする〔９〕に記載の燐光発光材料。

〔１１〕 前記 π 共役性平面分子が、下記式で表される縮合多環構造を有することを特徴とする〔８〕に記載の燐光発光材料。

〔化１〕



〔１２〕 前記縮合多環構造が、置換基を有しないことを特徴とする〔８〕～〔１１〕のいずれか１項に記載の燐光発光材料。

〔０００８〕 〔１３〕 〔１〕～〔１２〕のいずれか１項に記載の燐光発光材料と、重原子効果を有する物質を含むことを特徴とする燐光発光組成物。

[14] 前記重原子効果を有する物質は、気体または液体である[13]に記載の燐光発光組成物。

[15] 前記重原子効果を有する物質が気体であり、さらに、重原子効果を有しない物質の気体を含む[13]または[14]に記載の燐光発光組成物。

[16] 前記重原子効果を有する物質が液体であり、さらに、重原子効果を有しない物質の液体を含む[13]または[14]に記載の燐光発光組成物。

[17] 前記重原子効果を有する物質を溶媒に溶解した溶液を含む[13]または[14]に記載の燐光発光組成物。

[18] 前記重原子効果を有する物質は、第18族元素、第17族元素を含む化合物、第16族元素を含む化合物、金属錯体から選択される少なくとも1種である[13]～[17]のいずれか1項に記載の燐光発光組成物。

[19] 前記重原子効果を有する物質は、Xeガスである[18]に記載の燐光発光組成物。

[20] 前記重原子効果を有する物質は、ハロゲン化アルカンである[18]に記載の燐光発光組成物。

[0009] [21] 特定の温度において燐光を放射しない燐光発光体を、中空領域を有する中空体内に内包させることにより、前記特定の温度において前記燐光発光体から燐光を放射させる方法。

[22] 特定の温度において燐光を放射しない燐光発光体を、中空領域を有する中空体内に内包させた状態で重原子効果を有する物質と共存させ、前記特定の温度において前記燐光発光体から燐光を放射させる[21]に記載の方法。

[23] 特定の温度において燐光を放射しない燐光発光体を、中空領域を有する中空体内に内包させる工程を含む、燐光発光材料の製造方法。

[24] 前記工程を、前記燐光発光体を内包するように前記中空体を合成することにより行うことを特徴とする[23]の燐光発光材料の製造方法。

〔25〕 前記中空体は、金属有機構造体であり、

前記工程を、有機配位子、金属塩および前記燐光発光体を含む混合物中で、前記有機配位子と前記金属塩の金属イオンを配位結合させることで行う〔24〕に記載の燐光発光材料の製造方法。

〔26〕 〔1〕～〔12〕のいずれか1項に記載の燐光発光材料を含むことを特徴とする有機発光素子。

〔27〕 〔13〕～〔20〕のいずれか1項に記載の燐光発光組成物を含むことを特徴とする有機発光素子。

〔28〕 有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする〔26〕または〔27〕に記載の有機発光素子。

〔29〕 室温において燐光の発光が認められることを特徴とする〔26〕～〔28〕のいずれか1項に記載の有機発光素子。

〔30〕 〔1〕～〔12〕のいずれか1項に記載の燐光発光材料を含むことを特徴とするガスセンサー。

発明の効果

〔0010〕 本発明の燐光発光材料は、25℃において燐光放射が認められない燐光発光体を用いながら、室温下において高い発光強度の燐光を認めることができる。また、この燐光発光材料は、燐光発光体同士が凝集し難く、優れた成膜性や発光特性を得ることができる。

図面の簡単な説明

〔0011〕 〔図1〕本発明の燐光発光材料と該燐光発光材料が有する空孔の一例を示す模式図である。

〔図2〕有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成例を示す概略断面図である。

〔図3〕実施例1の燐光発光材料、実施例2の燐光発光材料、および比較例1のZIF-8の粉末X線回折スペクトルである。

〔図4〕実施例3のコロネンとZIF-8を含む燐光発光薄膜、および比較例2のコロネンのジクロロメタン溶液中の蛍光および燐光スペクトルである。

[図5]実施例3のコロネンとZIF-8を含む燐光発光薄膜、実施例4のコロネンのD置換体とZIF-8を含む燐光発光薄膜、および比較例3のコロネンPMMA分散薄膜の560nmにおける発光強度過渡減衰曲線である。

[図6]実施例3のコロネンとZIF-8を含む燐光発光薄膜、実施例4のコロネンのD置換体とZIF-8を含む燐光発光薄膜、および比較例3のコロネンPMMA分散薄膜の発光寿命の温度依存性である。

[図7]実施例5の化合物37とZIF-8を含む燐光発光材料の燐光スペクトルである。

[図8]実施例5の化合物37とZIF-8を含む燐光発光材料の560nmにおける発光強度過渡減衰曲線である

[図9]化合物34の蛍光および燐光スペクトルであり、(a)は、化合物34を 10^{-3} Paの減圧状態に置いて測定した蛍光および燐光スペクトルであり、(b)は、化合物34を100%Xeガスの中に置いて測定した蛍光および燐光スペクトルであり、(c)は、化合物34を大気下に置いて測定した蛍光および燐光スペクトルである。

[図10]実施例1の燐光発光材料に励起光を照射した後、6秒経過後に100%Xeガスを導入したときの発光強度過渡減衰曲線と、Xeガスを導入せずに測定した発光強度過渡減衰曲線である。

[図11]実施例1の燐光発光材料とジブロモメタン(CH_2Br_2)の溶液を混合した混合物について測定した発光強度過渡減衰曲線と、ジブロモメタン(CH_2Br_2)の溶液を混合していない燐光発光材料について測定した発光強度過渡減衰曲線である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。ま

た、本発明に用いられる化合物の分子内に存在する水素原子の同位体種は特に限定されず、例えば分子内の水素原子がすべて ^1H であってもよいし、一部または全部が ^2H （デュートリウムD）であってもよい。

[0013] <燐光発光材料>

本発明の燐光発光材料は、中空領域を有する中空体が燐光発光体を内包している燐光発光材料であって、 25°C における燐光発光体からの燐光放射は、燐光発光体が中空体に内包されていない状態では認められず、燐光発光体が中空体に内包された状態では認められるものである。

本発明の燐光発光材料は、 25°C において燐光放射が認められない燐光発光体を用いながら、室温下においても高い発光強度の燐光を確認することができる。これは以下の理由によるものと推測される。

すなわち、 25°C で燐光放射が認められない燐光発光体は、 25°C の条件下では、その三重項励起子が分子の振動により熱失活（無放射失活）するため、燐光放射が認められないものと考えられる。これに対して、本発明の燐光発光材料は、こうした燐光発光体が中空領域を有する中空体に内包されて原子のネットワーク構造で囲まれていることにより、その燐光発光体が励起三重項状態に遷移したとき、分子の振動が抑えられて熱失活のような無放射失活が抑制されると推測される。これにより、励起三重項状態に遷移した燐光発光体が効率よく燐光を放射して失活（放射失活）し、室温下であっても高い強度の燐光発光を認めることができる。また、この燐光発光材料では、中空体の中空領域に内包された燐光発光体が中空領域毎に隔離された状態になるため、燐光発光体が凝集し難く、良好な成膜性および発光特性を得ることができる。さらに、中空領域を有する中空体は、その分子設計により中空領域の形状や大きさを容易に制御することができるため、燐光発光体の分子形状や大きさを問わず、同様に上記の効果を実現することができる。

以下において、本発明の燐光発光材料に用いる燐光発光体および中空領域を有する中空体について詳細に説明する。

[0014] [燐光発光体]

燐光発光体は、エネルギーの供給により燐光放射を生じる物質のうち、25℃における燐光放射が、中空体に内包されていない状態では認められず、中空体に内包された状態では認められるものである。

本発明において「燐光放射が認められず」とは、大気中25℃の温度条件下で340nmの励起光を照射したときに放射される燐光の発光寿命が1μ秒未満であるか、燐光の放射が認められない場合を言い、「燐光放射が認められる」とは、大気中25℃の温度条件下で340nmの励起光を照射したときに放射される燐光の発光寿命が1μ秒以上である場合を言う。また、上記[1]において「前記燐光発光体が前記中空体に内包されていない状態では認められず」とは、燐光発光体の0.01mM (mmol/L) 濃度溶液に大気中25℃の温度条件下で340nmの励起光を照射したときに燐光の発光寿命が1μ秒未満であるか、燐光の放射が認められない場合を言う。発光寿命とは、発光開始から、発光強度が最大値の半分まで減少するまでの時間を言う。

本明細書中において「室温」とは25℃のことを言う。

本発明における「中空体に内包されていない状態」、「中空体に内包された状態」については、[中空体]の欄で説明する。

[0015] 燐光発光体は、本発明の条件を満たすものを広く使用することができる。例えば、燐光発光体は、重金属原子を含まない化合物群の中から選択してもよいし、金属原子を含まない化合物群の中から選択してもよい。さらに、燐光発光体は、炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ホウ素原子、リン原子、ハロゲン原子からなる群より選択される原子のみからなる化合物群の中から選択することも可能であり、また、炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子のみからなる化合物群の中から選択することも可能であり、さらに、炭素原子と水素原子のみからなる化合物群の中から選択することも可能である。

燐光発光体として用いる好ましい化合物群の例として、「π共役性平面分子」を挙げることができる。

[0016] 「 π 共役性平面分子」とは、 π 共役系を構成する原子団を有し、この原子団が平面構造（以下、「 π 共役平面構造」という）をとるものをいう。 π 共役性平面分子は、 π 共役平面構造のみから構成されていてもよいし、 π 共役平面構造以外の構造を有していてもよい。

π 共役性平面分子は、 π 共役平面構造が芳香環であることが好ましい。芳香環を有する π 共役性平面分子は、分子が硬い傾向があり、励起三重項状態から緩和する際、放射失活のパスの方が無放射失活のパスよりも容易に進行するものと考えられる。その結果、燐光を効率よく放射することができる。芳香環としては、ベンゼン環や2つ以上のベンゼン環が縮合した構造を有する縮合多環構造等を挙げることができる。縮合多環構造としては、ナフタレン、フェナントレン、トリフェニレン、クリセン、ピレン、ベンゾペリレン、コロネン等を挙げることができる。

π 共役性平面分子は、水素原子の一部または全部が ^2H （デューテリウムD）で置換されたD置換体であることが好ましい。C-D結合はC-H結合に比べて伸縮しにくいため、D置換体の方がH体よりも励起三重項状態からの無放射失活を抑えられ、燐光を効率よく放射することができる。

また、 π 共役性平面分子は、 π 共役平面構造が置換基で置換されていてもよい。特に、 π 共役平面構造がアミノ基で置換された構造を有する2級アミンや3級アミンは、室温下において、発光強度の大きな燐光を長時間放射する傾向があり、蓄光材料として好ましく用いることができる。アミノ基としては、置換もしくは無置換のジアリールアミノ基、置換もしくは無置換のジアルキルアミノ基であることが好ましく、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基であることがより好ましい。

[0017] 以下において、 π 共役性平面分子の具体例を例示する。ただし、本発明において用いることができる π 共役性平面分子はこれらの具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。

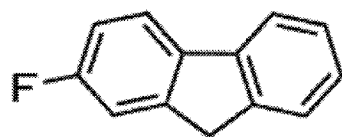
π 共役性平面分子としては、2-ジメチルアミノトリフェニレン、2-ジフェニルアミノトリフェニレン、2-ジエチルアミノフルオレン、2-ジブ

ロピルアミノフルオレン、3-アミノ-2-ジメチルフルオレン、2, 7-ビス (N-フェニル-N- (4'-N, N-ジフェニルアミノ-ビフェニル-4-イル)) -9, 9-ジメチルフルオレン、9, 9-ジメチル-N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ-m-トリルフルオレン-2, 7-ジアミン、2, 7-ビス [フェニル (mトリル) アミノ] -9, 9'-スピロフルオレン、N, N, N', N'-テトラフェニルベンジジン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ (m-トリル) -ベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、4, 4'-ビス [ジ (3, 5-キシリル) アミノ] -4''-フェニルトリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラキス (p-トリル) ベンジジン、4, 4'-ビス [N- (1-ナフチル) -N-フェニルアミノ] -4''-フェニルトリフェニルアミン、N-フェニル-2ナフチルアミン、N, N'-ジフェニルベンジジン、(フェナントレン-9-イル) -フェニルアミン、N-フェニル-N-ピレン-3-イルアミン、ジエチルピレン-1-イルアミンなどが挙げられる。これらの化合物 (π 共役性平面分子) を用いることにより、室温において、寿命が長く、発光強度の大きな燐光を観測することができる。また、これらの化合物の芳香環の水素原子を ^2H (デューテリウムD) で置換したD置換体、フッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体も、 π 共役性平面分子として好適に用いることができる。

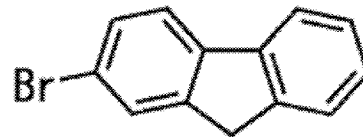
[0018] また、 π 共役性平面分子としては、下記式で表される化合物も好ましく用いることができる。下記式で表される化合物は、水素原子の少なくとも1つが置換基で置換されてもよいし、水素原子の一部または全部が ^2H (デューテリウムD) で置換されたD置換体であってもよい。

[0019]

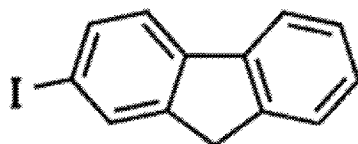
[化2]



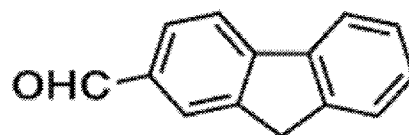
化合物 1



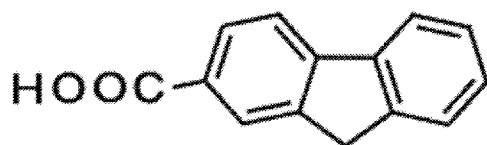
化合物 2



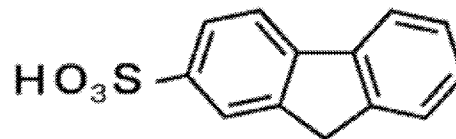
化合物 3



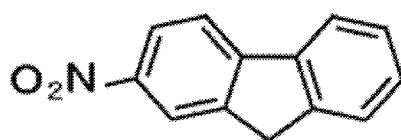
化合物 4



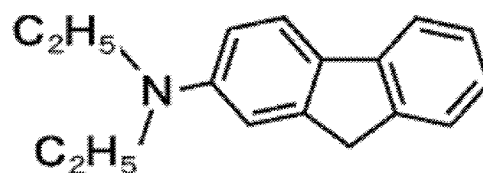
化合物 5



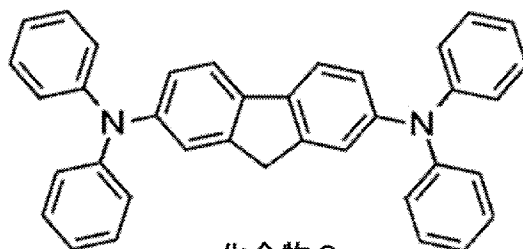
化合物 6



化合物 7



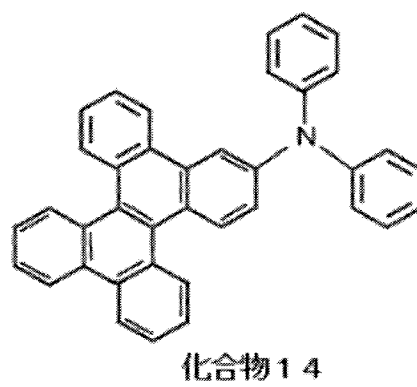
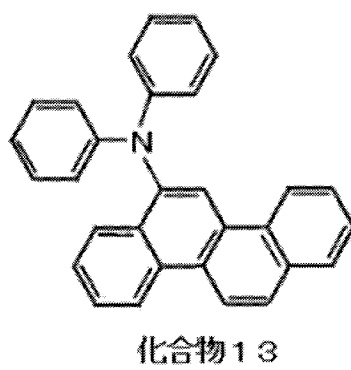
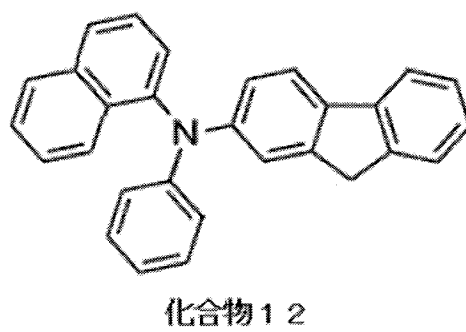
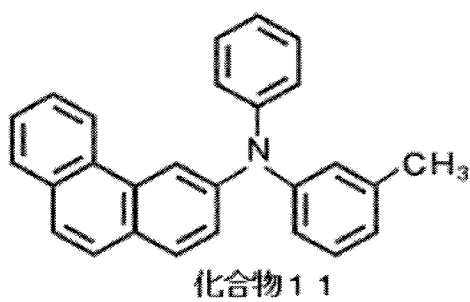
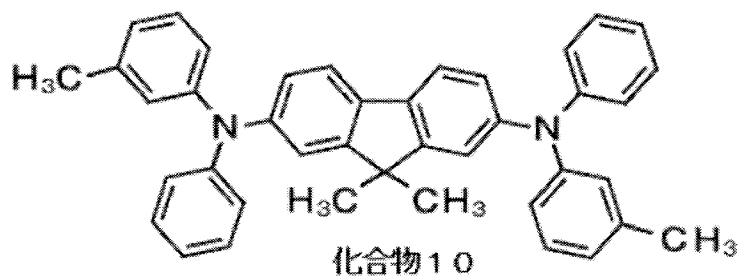
化合物 8



化合物 9

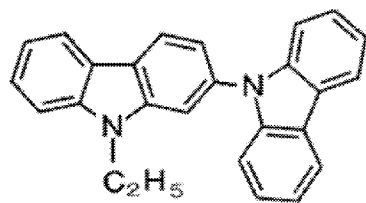
[0020]

[化3]

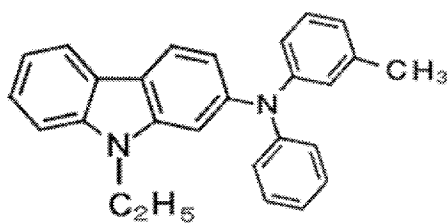


[0021]

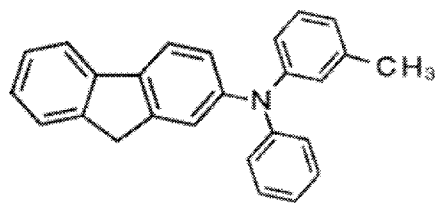
[化4]



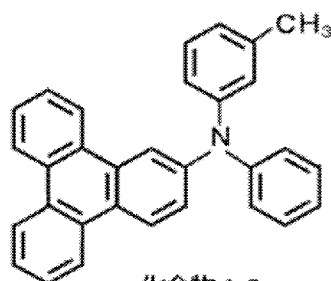
化合物 15



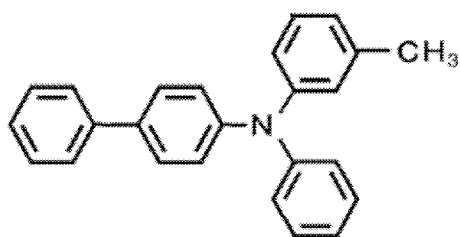
化合物 16



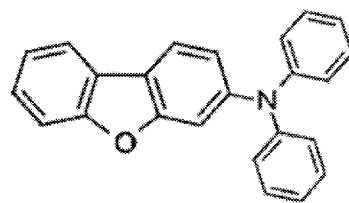
化合物 17



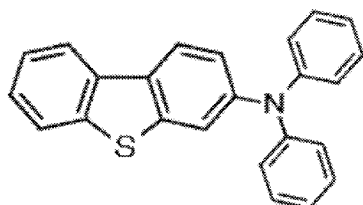
化合物 18



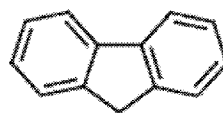
化合物 19



化合物 20



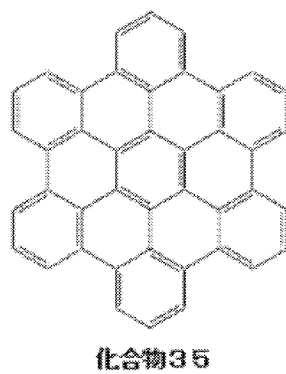
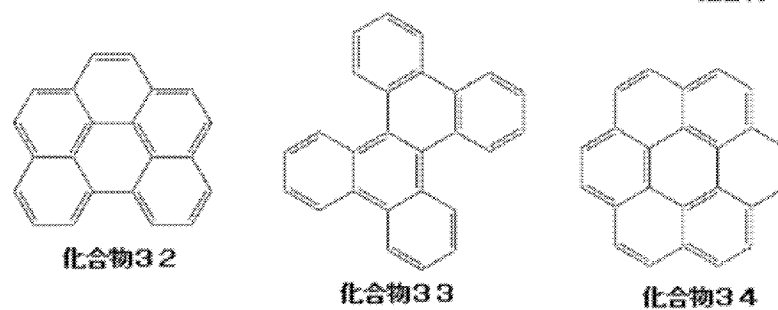
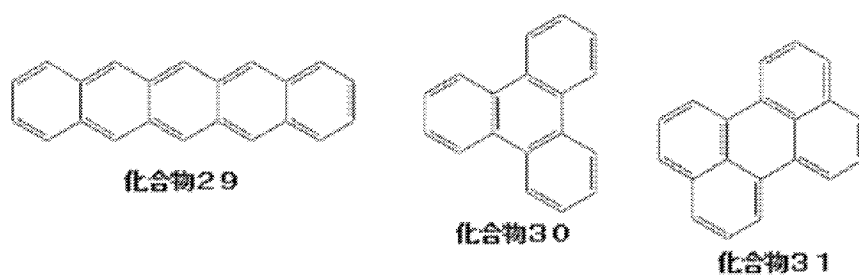
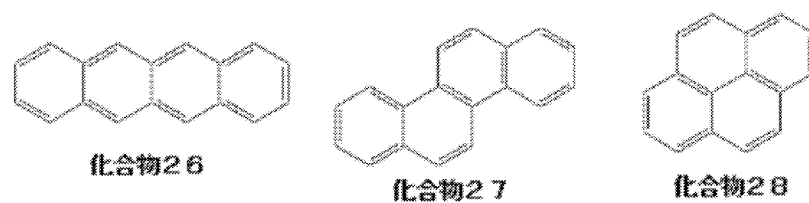
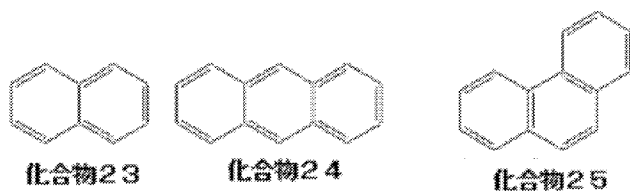
化合物 21



化合物 22

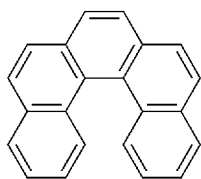
[0022]

[化5]

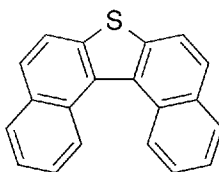


[0023]

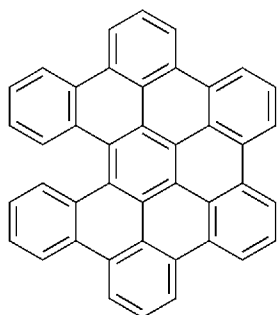
[化6]



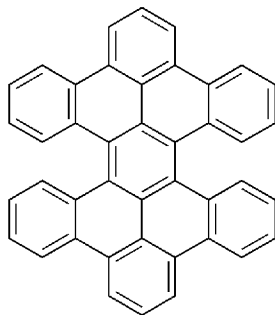
化合物36



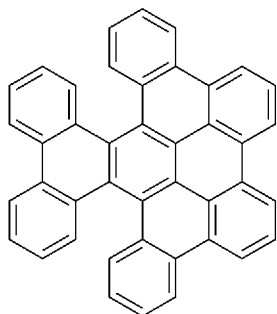
化合物37



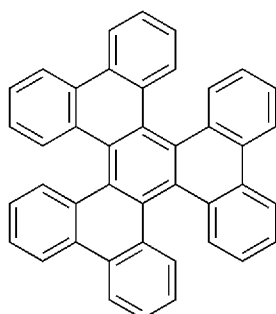
化合物38



化合物39



化合物40



化合物41

[0024] これらの π 共役性平面分子の中でも、化合物23～41のような、2以上のベンゼン環が縮合した縮合多環構造を有する化合物、その縮合多環構造を有する化合物の水素原子の少なくとも1つが置換基で置換された誘導体、または、その縮合多環構造を有する化合物の水素原子の一部または全部が ^2H （デューテリウムD）で置換されたD置換体を用いることが好ましい。中でも、回転対称軸を有する縮合多環骨格構造を有する化合物や、化合物の分子そのもの（置換基を含めた分子の全体構造）が回転対称軸を有する縮合多環化合物を好ましく用いることができる。特に好ましいものは、化合物34（コロン）、化合物34の水素原子の少なくとも1つが置換基で置換された誘導体、または、化合物34の水素原子の一部または全部が ^2H （デューテリウ

ムD)で置換されたD置換体であり、さらに好ましいものは、無置換の化合物34、または、そのD置換体である。

また、化合物36や化合物37の1番目のベンゼン環と5番目のベンゼン環のように、隣り合うベンゼン環同士が単結合で結合していない構造を有する化合物36～41では、単結合の代わりに存在している2つの水素原子同士が、互いに距離が近いために反発し合い、その水素原子を有するベンゼン環同士がフリッピングする現象が見られる。この理由から、こうした構造を有する化合物36～41は、無放射失活しやすく、燐光を放射しにくい性質を有する。これに対して、これらの化合物36～41を中空体に内包させるとフリッピングが効果的に抑制されて燐光を放射しやすくなり、室温下における燐光の発光強度を顕著に高めることができる。

本発明で用いられる燐光発光体としては、これらの他に、正孔輸送機能に優れた π 共役性平面分子も挙げることができる。正孔輸送能に優れた π 共役性平面分子の具体例については、下記の正孔輸送材料の具体例を参照することができる。

以上において説明した燐光発光体は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] 燐光発光材料における燐光発光体の含有率は、燐光発光体の種類や燐光発光体と組み合わせる中空体の種類によっても異なるが、燐光発光材料全量に対して0.001質量%以上であることが好ましく、0.01質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましい。また、燐光発光体の含有率は、燐光発光材料全量に対して、50質量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましい。

[0026] <中空領域を有する中空体>

中空領域を有する中空体は、燐光発光体を内包することが可能な物質である。

本発明において「中空領域」とは、中空体を構成する原子が一定の空間を

囲むようにネットワーク状に結合することにより形成されている三次元の空間領域のことを言う。また、「燐光発光体が中空体に内包された状態」とは、この中空領域の空間内に燐光発光体が収容されていて中空体を構成する原子の結合を開裂させなければ燐光発光体を中空体の外へ取り出すことができない状態のことを言い、「燐光発光体が中空体に内包されていない状態」とは、燐光発光体が中空体の中空領域の空間内に収容されていない状態のことを言う。本発明において「25℃における燐光発光体からの燐光放射は、前記燐光発光体が中空体に内包されていない状態では認められず」に該当することは、中空体を用いない点だけを変更して燐光発光材料を調製したときに、中空体を用いて調製したときには認められていた燐光放射が認められなくなることにより判定することができる。

燐光発光体が中空体に内包されていることは、燐光発光体を内包した状態の中空体を、燐光発光体の昇華温度以上に上昇させた際に、中空体に内包されていない燐光発光体を昇華温度以上に上昇させたときに見られるような質量減少が観測されないこと、燐光発光体の発光スペクトルが観測されることをもって判定することができる。

本発明の燐光発光材料を構成する中空体は、燐光発光材料を内包できる中空領域を少なくとも1つ有するものであればその種類は特に制限されない。中空体は、例えば、多孔性配位材料のようにネットワークを構成するものであってもよいし、粒状体の集合体や塊状体の集合体であってもよい。粒状体の集合体を採用する場合、集合体に含まれる各粒状体は燐光発光材料を内包できる中空領域をそれぞれ1つだけ有するものであってもよいし、2つ以上有するものであってもよい。

図1に、本発明の燐光発光材料の一例として、中空領域を有する中空体としてゼオライトイミダゾレート構造体11が燐光発光体12を内包している燐光発光材料を示す。ゼオライトイミダゾレート構造体11は、後述する金属有機構造体に分類される多孔性配位材料である。この燐光発光材料の場合には、メチルイミダゾールが金属イオンと連続的に配位結合することでネッ

トワーク構造が形成され、そのネットワーク構造で囲まれた空間に燐光発光材料 1 2 が内包されている。なお、図 1 は、説明を簡単にするために、燐光発光材料の一部を簡略化して示した模式図である。また、図 1 に示す燐光発光材料は本発明の燐光発光材料の一例であり、本発明の燐光発光材料は、図 1 に示す具体例によって限定的に解釈されることはない。

[0027] 中空体の中空領域は、燐光発光体を 1 分子以上 2 分子未満内包することができる空間を有することが好ましい。また、中空領域の空間が内包しうる燐光発光体の分子の数の上限値は、1. 8 分子未満であることがより好ましく、1. 6 分子未満であることがさらに好ましく、1. 4 分子未満であることが特に好ましい。

中空領域の空間の大きさ（中空容積）は、中空領域の外縁を構成する各原子のファンデルワールス径により規定され、燐光発光体の分子の大きさは、その構成原子のファンデルワールス径により規定される。中空体が内包しうる燐光発光体の分子の数は、これら原子のファンデルワールス径から求められる中空体の中空容積および燐光発光体の分子の大きさに基づいて制御することができる。また、中空領域を有する中空体では、その中空容積が大きくなる程、内包しうる燐光発光体の分子の数も多くなる傾向があるが、その中空領域の空間形状によっては、十分な中空容積がありながら燐光発光体を内包できない場合もある。よって、中空体が内包しうる燐光発光体分子の数の制御は、中空体の中空容積や燐光発光体の分子の大きさともに、中空体の中空領域の空間形状を考慮して行うことが好ましい。具体的には、目的の内包容量が得られると予測される、中空体の中空容積や中空領域の空間形状、燐光発光体の分子の大きさを求め、それが達成される原子や原子団の組合せを、ファンデルワールス径等を指標にして選択して分子設計を行う。中空体の中空容積や中空領域の空間形状、燐光発光体の分子の大きさを決定する、ファンデルワールス径等のファクターは、DFT（量子化学計算）を用いて求めることができる。分子設計の具体例としては、中空体に置換基を導入する、中空体の疎水性基を親水性基に変換する等の分子修飾を挙げることができ

る。中空体に置換基を導入することにより中空容積や中空形状を制御することができ、疎水性基を親水性基に変換することにより中空体の構造を変化させることができる。特に、中空体にフェニル基を導入すると、中空領域を規定する外縁の状態を変えることができ、中空体が内包しうる燐光発光体の分子の数を効果的に制御することができる。

[0028] また、中空領域の外縁を構成する原子のネットワーク構造は、その網目（空孔）の最大径が燐光発光体の分子の最大幅よりも小さいことが好ましい。これにより、中空体の中空領域から燐光発光体が抜け落ちることが抑えられ、燐光発光体を中空体に確実に内包させることができる。例えば、上記のゼオライトイミダゾレート構造体である ZIF-8 は、その外縁の空孔 13 の最大径 L が 0.34 nm である。よって、ZIF-8 と組み合わせる燐光発光体 12 は、分子の最大幅が 0.4 nm 以上であることが好ましく、0.6 nm 以上であることがより好ましく、1.0 nm 以上であることがさらに好ましい。中空領域の外縁における空孔の最大径は X 線構造解析により測定することができ、燐光発光体の分子の最大幅は X 線構造解析により測定することができ、量子化学計算によって算出することも可能である。

[0029] 中空領域を有する中空体として用いる好ましい材料の例として、「金属有機構造体（Metal Organic Framework（MOF）」を挙げることができる。金属有機構造体は、金属イオンと架橋性の有機配位子が連続的に配位結合してネットワーク構造を形成している多孔性材料であり、金属イオンの選択および有機配位子の分子設計により、空孔の形状や大きさを比較的自由に構築することができ、また半導体特性等の電氣的機能も持たせることができるという利点がある。

[0030] 金属有機構造体の金属イオンとしては、特に限定されないが、Cu、Zn、Co、In、Al、Fe、V、Mg、Mn、Ni、Ru、Mo、Cr、W、Rh および Pd から選択される金属元素のイオン等を挙げることができ、より好ましくは Cu、Zn、Co、In、Al、Fe および V から選択される金属元素のイオンであり、さらに好ましくは Cu、Zn および Co から選

択される金属元素のイオンであり、特に好ましくはZnのイオンである。

[0031] 金属有機構造体の有機配位子としては、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、アザベンゾイミダゾール、およびこれらの誘導体等を挙げることができ、中でも、ジカルボン酸またはその誘導体、イミダゾールまたはその誘導体であることが好ましく、メチルイミダゾールであることがより好ましい。また、イミダゾール環を有する有機配位子から得られるゼオライトイミダゾレート構造体は、空孔径が比較的小さいため燐光発光体を内包する中空体として好適に用いることができる。

有機配位子として用いるジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等を挙げることができ、テレフタル酸であることが好ましい。トリカルボン酸としては、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸等を挙げることができ、テトラカルボン酸としては、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸等を挙げることができる。

これらの有機配位子は、置換基で置換されていてもよい。有機配位子に置換しうる置換基としては、特に限定されないが、ヒドロキシ基、アミノ基、メトキシ基およびエトキシ基等のアルコキシ基、メチル基およびエチル基等のアルキル基、ニトロ基、メチルアミノ基およびジメチルアミノ基等の置換アミノ基、シアノ基、さらにはクロロ基、ブロモ基、およびフルオロ基等のハロゲン基等を挙げることができる。

[0032] 金属有機構造体の具体例として、ZIF-8、MIL-53(AI)、DUT-5、MOF-5、MOF-76(Yb)、MOF-76(Y)、MOF-76(Tb)、MOF-76(Co)、MOF-74(Co)、MOF-74(Zn)、MOF-74(Mg)、MIL-101(Cr)、UiO-67、UiO-66、UiO-66-1,4-Naph、MIL-125、MIL-68(Ga)、Al-bpd c等を挙げることができ、中でも、Zl

F-8、MOF-5、MOF-74であることが好ましく、ZIF-8であることがより好ましい。ただし、本発明において用いることができる金属有機構造体はこれらの具体例に限定的に解釈されるべきものではない。

[0033] なお、上記の有機金属錯体の具体例で示す略号は、それぞれ以下の意味を有する。

ZIF-8 : $Zn(mim)_2$

mim : methyl-imidazolate

MIL-53(Al) : $Al(OH)(bdc)$

bdc : benzene-1,4-dicarboxylate

DUT-5 : $Al(OH)(bpdc)$

bpdc : biphenyl-4,4'-dicarboxylate

MOF-5 : $Zn_4(bdc)_3$

MOF-76(M) : $M(btc)$

M : Yb, Y, Tb又はCo

btc : benzene-1,3,5-tricarboxylate

MOF-74(M) = $M_2(dobdc)$

M : Co, Zn又はMg。

dobdc : 2,5-dioxido-benzene-1,4-dicarboxylate

MIL-101(Cr) : $Cr_3O(OH)(bdc)_3$

UiO-67 : $Zr_6O_4(OH)_4(bpdc)_6$

UiO-66 : $Zr_6O_4(OH)_4(bdc)_6$

UiO-66-1,4-Naph : $Zr_6O_4(OH)_4(ndc)_6$

ndc : naphthalene-1,4-dicarboxylate

MIL-125 : $Ti_8O_8(OH)_4(bdc)_6$

MIL-68(Ga) : $Ga(OH)(bdc)$

Al-bpdc : $Al(OH)(bpdc)$

以上において説明した中空領域を有する中空体は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] 中空体として用いることができる材料の例として、ネットワークを構築していない比較的分子量が低い分子を挙げることもできる。そのような分子の形状は、かご状、球状、カプセル状、チューブ状などのいずれであってもよい。分子量は800以上であることが好ましく、1000以上であることがより好ましい。分子量の上限は特に制限されないが、例えば5000以下、3000以下、2000以下の範囲から採用することが可能である。粒状体を採用する場合は、粒径が0.1 nm以上であるものが好ましく、0.5 nm以上であるものがより好ましく、また、20 nm以下であるものが好ましく、10 nm以下であるものがより好ましい。

ここでいう中空体の分子は、金属錯体などの錯体で構成されるものであってよい。金属錯体としては遷移金属錯体を例示することができ、例えばPtやPdなどの遷移金属錯体を挙げることもできる。配位子としては、例えば2座配位子、3座配位子、4座配位子を例示することができ、具体的にはエチレンジアミンなどのジアミン系の2座配位子を挙げることもできる。また、配位子は適切に配位することにより中空領域を含むかご状構造を形成できるような構造のものを選択することが好ましい。例えば、3座以上の配位子を採用することにより複数の金属と複数の配位子から構成されるかご状分子を合成し使用することもできる。配位子は、金属原子に配位する窒素原子や酸素原子などの孤立電子対を有する構造を含むものを好ましく採用することができる。配位子に含まれる構造として、環構成原子として窒素原子や酸素原子を含む複素芳香環を好ましく挙げることができ、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環などを例示することができる。配位子には、その他に、ベンゼン環などの芳香環を連結基として好ましく含むこともできる。具体的な配位子として、ピラジン環などの単一環構造からなる配位子や、ベンゼン環やトリアジン環などの6員芳香環を中心にして、その環の1, 3, 5位か2, 4, 6位にピリジン環が置換した構造や、ベンゼン環やトリアジン環などの6員芳香環を中心にして、その環の1, 3位、1, 4位または2, 4位にピリジン環が置換した構造や、ポルフィンのような

縮合環を中心に有し、そのポルフィン環系の対称の位置にピリジン環が4つ置換した構造を有するものを挙げることができる。このような配位子を採用することにより、正四面体構造や正立方体構造などの正多面体構造の錯体を形成することが可能である。

遷移金属錯体の中空体の具体例は、例えばM.Fujita et al., J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 9172-9173; M.Fujita et al., J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 2798-2799; M.Fujita et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 1810-1813に記載されている。

[0035] 中空領域を有する中空体の含有率は、燐光発光体の種類や燐光発光体と組み合わせる中空体の種類によっても異なるが、燐光発光材料全量に対して50質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。また、中空領域を有する中空体の含有率は、燐光発光材料全量に対して、99.999質量%以下であることが好ましく、99.99重量%以下であることがより好ましく、99.9質量%以下であることがさらに好ましい。

[0036] [燐光発光体と中空領域を有する中空体の組合せ]

燐光発光体と中空領域を有する中空体の組合せは、特に制限されないが、中空体が内包し得る燐光発光体の分子の数が上記の好ましい範囲になり、且つ中空体に内包された燐光発光体が中空体の中空領域から抜け落ちないように、中空領域の外縁を規定する中空体の空孔が燐光発光体の分子のサイズよりも十分に小さくなるように選択することが好ましい。また、中空体は燐光発光体のホスト材料としても機能しうるため、少なくとも中空体の励起三重項エネルギー準位が燐光発光体のそれよりも大きくなるような組合せを採用することが好ましく、中空体の励起一重項エネルギー準位と励起三重項エネルギー準位の両方が燐光発光体それよりも大きくなるような組合せを採用することがより好ましい。これにより、燐光発光体に生成した一重項励起子や三重項励起子を、燐光発光体の分子中に閉じ込めることが可能となるとともに、中空体に生成した励起一重項エネルギーや励起三重項エネルギーを燐光

発光体へ容易に移動させることが可能となり、燐光発光体の発光効率を十分に引き出すことができる。

燐光発光体と中空領域を有する中空体の好ましい組合せとしては、コロネンまたはそのD置換体とZIF-8、ペリレンまたはそのD置換体とZIF-8、トリフェニレンまたはそのD置換体とZIF-8、トリアントラセンまたはそのD置換体とZIF-8等を挙げることができる。

また、本発明の燐光発光材料は、燐光発光体と中空領域を有する中空体のみで構成されていてもよいし、この他の分子を含んでいてもよい。

[0037] <燐光発光組成物>

本発明の燐光発光組成物は、本発明の燐光発光材料と重原子効果を有する物質を含むものである。

本発明の燐光発光材料についての説明と好ましい範囲、具体例については、「燐光発光材料」の欄を参照することができる。

本発明において「重原子効果を有する物質」とは、異なる項の間の電子遷移におけるスピン禁制を緩和して励起一重項状態から励起三重項状態への遷移および励起三重項状態から基底一重項状態への遷移の確率を高くする作用を有する物質のことをいう。「重原子効果を有する物質」であるか否かは、スピン軌道相互作用定数により判定することとする。スピン軌道相互作用定数は 500 cm^{-1} 以上が好ましく、 1000 cm^{-1} 以上がより好ましく、 1500 cm^{-1} 以上がさらに好ましい。

本発明の燐光発光組成物では、こうした重原子効果を有する物質が燐光発光材料の中空体内に取り込まれ、その外部重原子効果により燐光発光体の励起一重項状態から励起三重項状態への項間交差や励起三重項状態から基底一重項状態への失活過程が加速されると推測され、燐光強度が飽和するまでの時間が短縮され、発光寿命が短くなる。そのため、その重原子効果を有する物質の濃度を適宜調節して適用することや、用いる重原子効果を有する物質の種類や組み合わせを適宜選択して適用することにより、発光寿命を任意の長さに制御することができる。

[0038] 重原子効果を有する物質としては、大きなスピン軌道相互作用定数を有する元素、または、そのような元素を含む化合物を用いることができ、具体的には、A r、K r、X e、R nのような第18族元素（希ガス）、ハロゲン化アルカン、ハロゲン化アレーン等の第17族元素（ハロゲン）を含む化合物、S e、T e等の第16族元素（カルコゲン）を含む化合物、金属錯体等を挙げることができ、中でも、希ガス、ハロゲン化物を用いることが好ましい。また、希ガスの中では、X eガスが好ましく、ハロゲン化物の中では、臭化物が好ましく、ヨウ化物がより好ましい。ハロゲンの置換数は多いほど好ましい。これらの重原子効果を有する物質は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] 重原子効果を有する物質の状態は、特に限定されない。燐光発光組成物の使用環境下（例えば、1気圧の室温下）において、固体、液体、気体のいずれの状態にある物質であっても使用することが可能であるが、気体、液体として存在するものを使用することが好ましい。重原子効果を有する物質を用いることにより、その物質の重原子効果により、燐光発光体の発光寿命を効果的に制御することができる。また、重原子効果を有する物質として気体であるものを用いる場合、その重原子効果を有する物質の気体に重原子効果を有しない物質の気体を混合して濃度を調整してもよい。重原子効果を有しない物質の気体は、燐光発光材料の構造や発光特性に悪影響を与えないものであれば特に制限なく用いることができる。また、重原子効果を有する物質として液体であるものを用いる場合、重原子効果を有する物質の液体に重原子効果を有しない物質の液体を混合して濃度を調整してもよい。重原子効果を有しない物質の液体としては、燐光発光材料の構造や発光特性に悪影響を与えず、かつ、重原子効果を有する物質の液体と相溶性を有するものを用いることができ、例えば、ヘキサン、トルエン、クロロホルム等を挙げることができる。また、重原子効果を有する物質の液体は、重原子効果を有する物質の固体を溶剤に溶解または分散させた溶液または分散液であってもよい。

[0040] 重原子効果を有する物質の濃度は中空体内の中空領域の充填率で定義し、

中空領域１つに対して重原子効果を有する物質が１つ内包された状態を重原子物質充填率１００％と定義し、充填率０．０１％以上が好ましく、１％以上がより好ましく、１０％以上がさらに好ましい。

重原子効果を有する固体、液体、または気体の物質を、重原子効果を有しない固体、液体、または気体の物質と混合して用いる場合、重原子効果を有しない物質は重原子物質充填率に影響しないため、重原子効果を有する物質の充填率のみを考慮すればよい。重原子効果を有する物質の充填率は０．０１％以上が好ましく、１％以上がより好ましく、１０％以上がさらに好ましい。

[0041] ＜燐光発光体から燐光を放射させる方法＞

本発明の燐光発光体から燐光を放射させる方法は、特定の温度において燐光を放射しない燐光発光体を、中空領域を有する中空体内に内包させることにより、特定の温度において燐光発光体から燐光を放射させる。

本発明において、特定の温度は特に限定されず、室温であってもよいし、室温よりも低い温度であってもよいし、室温よりも高い温度であってもよい。特定の温度は、燐光放射の使用目的や使用環境に応じて自由に選択することができる。燐光発光体および中空領域を有する中空体の説明と好ましい範囲については、上記の「燐光発光体」および「中空領域を有する中空体」の欄の説明と好ましい範囲を参照することができる。

燐光発光体を、中空領域を有する中空体内に内包させると、その燐光発光体が励起三重項状態に遷移したとき、燐光発光体分子の振動が抑えられ、熱失活のような無放射失活が抑制されると推測される。これにより、本発明の燐光を放射させる方法によれば、中空体に内包されていない状態では燐光を放射しないような、特定の温度下においても、燐光発光体が励起三重項状態に遷移した後、効率よく燐光を放射して失活（放射失活）し、燐光放射を高い強度で確認することができる。

[0042] また、本発明の燐光発光体から燐光を放射させる方法では、燐光発光体を、中空領域を有する中空体内に内包させた状態で、重原子効果を有する物質

と共存させてもよい。これにより、重原子効果を有する物質が中空体内に取り込まれ、その外部重原子効果により燐光発光体の励起一重項状態から励起三重項状態への項間交差や励起三重項状態から基底一重項状態への失活過程を加速すると推測され、燐光強度が飽和するまでの時間が短縮され、発光寿命が短くなる。そのため、その重原子効果を有する物質の濃度を適宜調節して適用することや、用いる重原子効果を有する物質の種類や組み合わせを適宜選択して適用することにより、発光寿命を任意の長さに制御することができる。

重原子効果を有する物質の定義や好ましい範囲、具体例については、燐光発光組成物の欄を参照することができる。また、この場合にも、重原子効果を有する物質を、重原子効果を有しない物質と混合して用いてもよい。

重原子効果を有する物質を用いる場合、燐光発光体を励起させる前に予め、中空体内に内包させた状態の燐光発光体を該物質の中に置く等により共存させておいてもよいし、燐光発光体を中空体内に内包させて励起させた後に、その系内に該物質を導入して共存させてもよい。

[0043] <燐光発光材料の製造方法>

本発明の燐光発光材料の製造方法は、特定の温度で燐光を放射しない燐光発光体を、中空領域を有する中空体内に内包させる工程を含む。

燐光発光体および中空領域を有する中空体の説明と好ましい範囲については、上記の「燐光発光体」および「中空領域を有する中空体」の欄の説明と好ましい範囲を参照することができ、「特定の温度」の説明については上記の<燐光発光体から燐光を放射させる方法>の欄の説明を参照することができる。

上記の工程は、燐光発光体を内包するように中空体を合成することにより行うことが好ましい。予め合成された中空体に燐光発光体を内包させようとしても、燐光発光体の最大幅は中空体の外縁の空孔径よりも通常大きいため、燐光発光体を中空体の空孔を通過させて中空領域に取りこむことができず、燐光発光体を中空体に内包させることが困難である。これに対して、燐光

発光体を内包するように中空体を合成する方法によれば、燐光発光体を中空体の空孔を通過させる過程が不要になるため、燐光発光体の長さや中空体の外縁の空孔径に関わらず、燐光発光体を首尾よく中空体に内包させて、燐光発光材料を製造することができる。

[0044] 燐光発光体を内包するように中空体を合成するには、中空体の繰返し単位に対応する原料化合物（例えば、金属有機構造体では「有機配位子」と「金属塩」）と燐光発光体を共存させた状態で、原料化合物同士を反応により連続的に結合させる。これにより、原料化合物に由来する繰返し単位が燐光発光体を囲むように組み上げられて中空体が成長し、中空体が燐光発光体を内包する燐光発光材料が得られる。

ここで、原料化合物同士の反応を加熱して行う場合には、燐光発光体として、その加熱温度に耐えうる耐熱性を有するものを選択することが好ましい。例えば、ZIF-8の合成は、メチルイミダゾールと亜鉛化合物を140℃程度に加熱して行う。このため、ZIF-8に内包させる燐光発光体には、この温度付近において耐熱性を有する化合物を用いることが好ましい。具体的には、化合物は官能基を有すると分解し易くなるため、骨格構造が官能基で置換されていないか、官能基の置換数が小さい燐光発光体を選択することが好ましい。

また、反応系に共存させる原料化合物と燐光発光体との比率については、燐光発光体の比率が高すぎると燐光発光体同士が会合したかたちで中空体に内包される可能性があるため、燐光発光体の比率を、ある程度低く設定することが好ましい。例えば、イミダゾールまたはその誘導体を有機配位子とする金属有機構造体の合成反応系では、燐光発光体と金属化合物とのモル比を1:1～1:1000にすることが好ましく、1:10～1:100にすることがより好ましく、1:20～1:50にすることがさらに好ましい。

[0045] <有機発光素子>

本発明の燐光発光材料および燐光発光組成物は、有機発光素子の発光層の材料として有用である。本発明の燐光発光材料および燐光発光組成物は、中

空領域を有する中空体が燐光発光材料を内包していることにより、励起三重項状態に励起された燐光発光体が室温下においても無放射失活しにくく、放射失活を通じて効率よく燐光を放射する。よって、本発明の燐光発光材料を有機発光素子の発光層の材料として用いることにより、室温下において高い発光効率を得ることができる。

例えば、発光層にキャリアを注入して発光体を励起させる、有機エレクトロルミネッセンス素子を例にして説明すると、有機エレクトロルミネッセンス素子では、発光材料のうち励起一重項状態に励起されるのは25%であり、残り75%は励起三重項状態に励起される。ここで、励起一重項状態から蛍光を放射して基底状態に戻る蛍光発光体を用いる構成では、全体の75%を占める励起三重項状態のエネルギーを発光に有効利用することができない。一方、燐光発光体は、励起一重項状態から項間交差を通じて励起三重項状態に遷移するため、原理上、75%を超える割合で励起三重項状態が生成される。しかし、通常の燐光発光体は、励起三重項状態に遷移しても、室温下では熱失活等によりエネルギーを失い易く、結局、励起三重項エネルギーを発光に有効利用することができない。これに対して、本発明の燐光発光材料では、上記のように、室温下であっても励起三重項状態の無放射失活が抑えられるため、励起三重項状態の燐光発光体が効率よく燐光を放射して失活し、励起三重項状態のエネルギーを発光に有効に利用することができる。このため、本発明の燐光発光材料によれば、蛍光発光材料や従来の燐光発光材料を用いる場合に比べて格段に高い発光効率を得ることができる。

[0046] このように、本発明の燐光発光材料および燐光発光組成物を用いることにより、有機フォトルミネッセンス素子（有機PL素子）や有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）などの優れた有機発光素子を提供することができる。有機フォトルミネッセンス素子は、基板上に少なくとも発光層を形成した構造を有する。また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極、陰極、および陽極と陰極の間に有機層を形成した構造を有する。有機層は、少なくとも発光層を含むものであり、発光層のみからなるも

のであってもよいし、発光層の他に1層以上の有機層を有するものであってもよい。そのような他の有機層として、正孔輸送層、正孔注入層、電子阻止層、正孔阻止層、電子注入層、電子輸送層、励起子阻止層などを挙げることができる。正孔輸送層は正孔注入機能を有した正孔注入輸送層でもよく、電子輸送層は電子注入機能を有した電子注入輸送層でもよい。具体的な有機エレクトロルミネッセンス素子の構造例を図1に示す。図1において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を表わす。

以下において、有機エレクトロルミネッセンス素子の各部材および各層について説明する。なお、基板と発光層の説明は有機フォトルミネッセンス素子の基板と発光層にも該当する。

[0047] [基板]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機エレクトロルミネッセンス素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英、シリコンなどからなるものを用いることができる。

[0048] [陽極]

有機エレクトロルミネッセンス素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ （IDIXO）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100 μm 以上程度）、上記電極材料の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターン

を形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な材料を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000nm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

[0049] [陰極]

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが用いられる。このような電極材料の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性および酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm~5 μm 、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

また、陽極の説明で挙げた導電性透明材料を陰極に用いることで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0050] [発光層]

発光層は、陽極および陰極のそれぞれから注入された正孔および電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層である。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子では、発光層は本発明の燐光発光材料を含む。燐光発光材料の説明と好ましい範囲については、＜燐光発光材料＞の欄の内容を参照することができる。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光は発光層に含まれる本発明の燐光発光材料の燐光発光体から生じる。この発光は主として燐光発光であるが、蛍光発光および遅延蛍光発光が含まれていてもよい。また、発光の一部がホスト材料からの発光があってもかまわない。

[0051] [注入層]

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層または正孔輸送層の間、および陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

[0052] [阻止層]

阻止層は、発光層中に存在する電荷（電子もしくは正孔）および／または励起子の発光層外への拡散を阻止することができる層である。電子阻止層は、発光層および正孔輸送層の間に配置されることができ、電子が正孔輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。同様に、正孔阻止層は発光層および電子輸送層の間に配置されることができ、正孔が電子輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。阻止層はまた、励起子が発光層の外側に拡散することを阻止するために用いることができる。すなわち電子阻止層、正孔阻止層はそれぞれ励起子阻止層としての機能も兼ね備えることができる。本明細書でいう電子阻止層または励起子阻止層は、一つの層で電子阻止層および励起子阻止層の機能を有する層を含む意味で使用される。

[0053] [正孔阻止層]

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する。正孔阻止層は電

子を輸送しつつ、正孔が電子輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。正孔阻止層の材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

[0054] [電子阻止層]

電子阻止層とは、広い意味では正孔を輸送する機能を有する。電子阻止層は正孔を輸送しつつ、電子が正孔輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

[0055] [励起子阻止層]

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。すなわち、励起子阻止層を陽極側に有する場合、正孔輸送層と発光層の間に、発光層に隣接して該層を挿入することができ、陰極側に挿入する場合、発光層と陰極との間に、発光層に隣接して該層を挿入することができる。また、陽極と、発光層の陽極側に隣接する励起子阻止層との間には、正孔注入層や電子阻止層などを有することができ、陰極と、発光層の陰極側に隣接する励起子阻止層との間には、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層などを有することができる。阻止層を配置する場合、阻止層として用いる材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーの少なくともいずれか一方は、発光材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーよりも高いことが好ましい。

[0056] [正孔輸送層]

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物およびスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

[0057] [電子輸送層]

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる場合もある）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。使用できる電子輸送層としては例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0058] 上記の発光層、注入層、阻止層、正孔阻止層、電子阻止層、励起子阻止層、正孔輸送層、電子輸送層の製膜方法は特に限定されず、ドライプロセス、

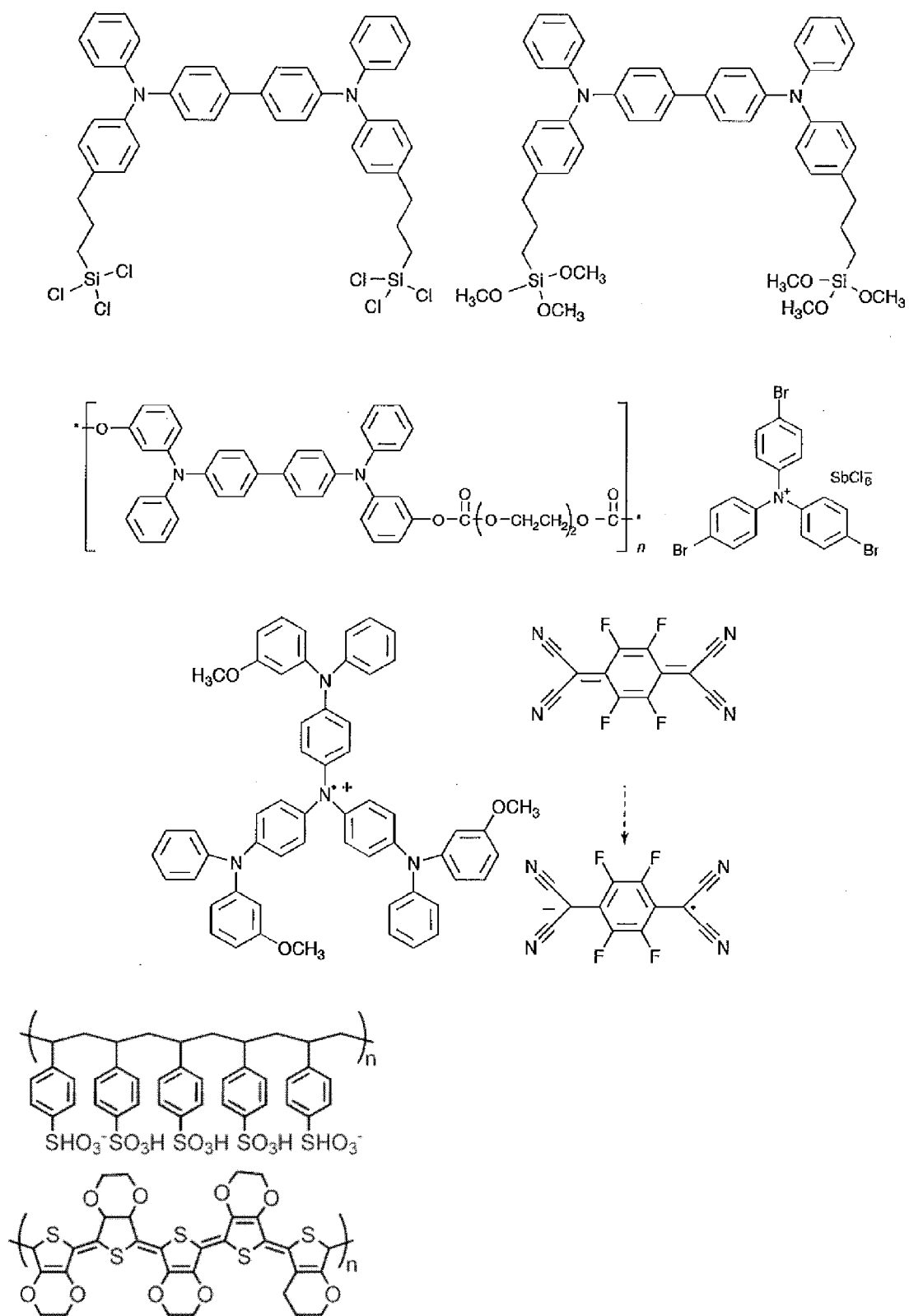
ウェットプロセスのどちらで作製してもよい。

[0059] 以下に、有機エレクトロルミネッセンス素子に用いることができる好ましい材料を具体的に例示する。ただし、本発明において用いることができる材料は、以下の例示化合物によって限定的に解釈されることはない。また、特定の機能を有する材料として例示した化合物であっても、その他の機能を有する材料として転用することも可能である。なお、以下の例示化合物の構造式における R 、 R' 、 $R_1 \sim R_{10}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。Xは環骨格を形成する炭素原子または複素原子を表し、 n は3～5の整数を表し、Yは置換基を表し、 m は0以上の整数を表す。

[0060] まず、正孔注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

[0061]

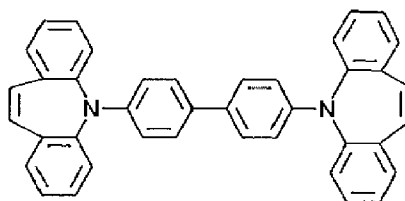
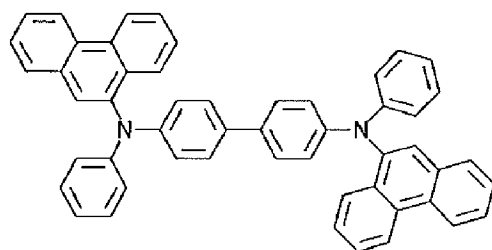
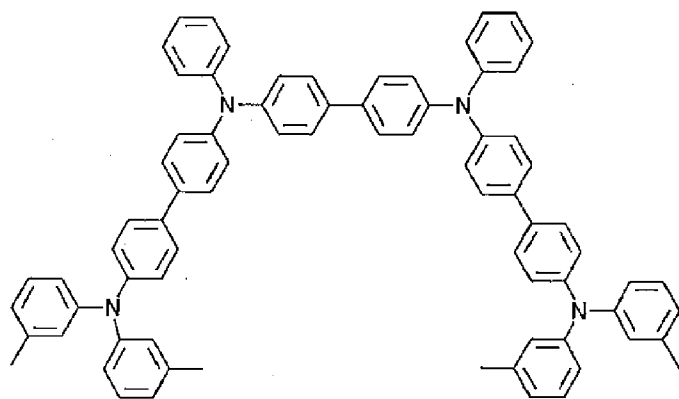
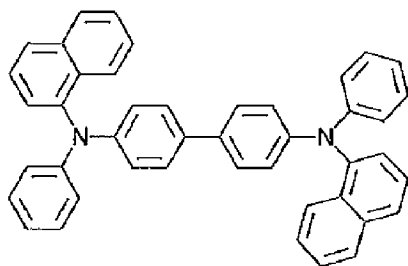
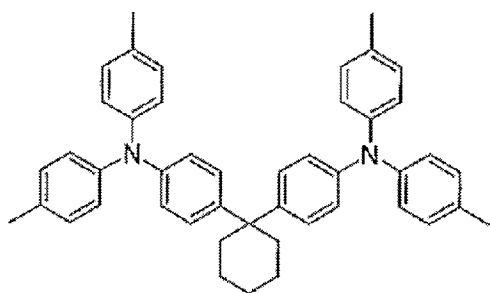
[化7]



[0062] 次に、正孔輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

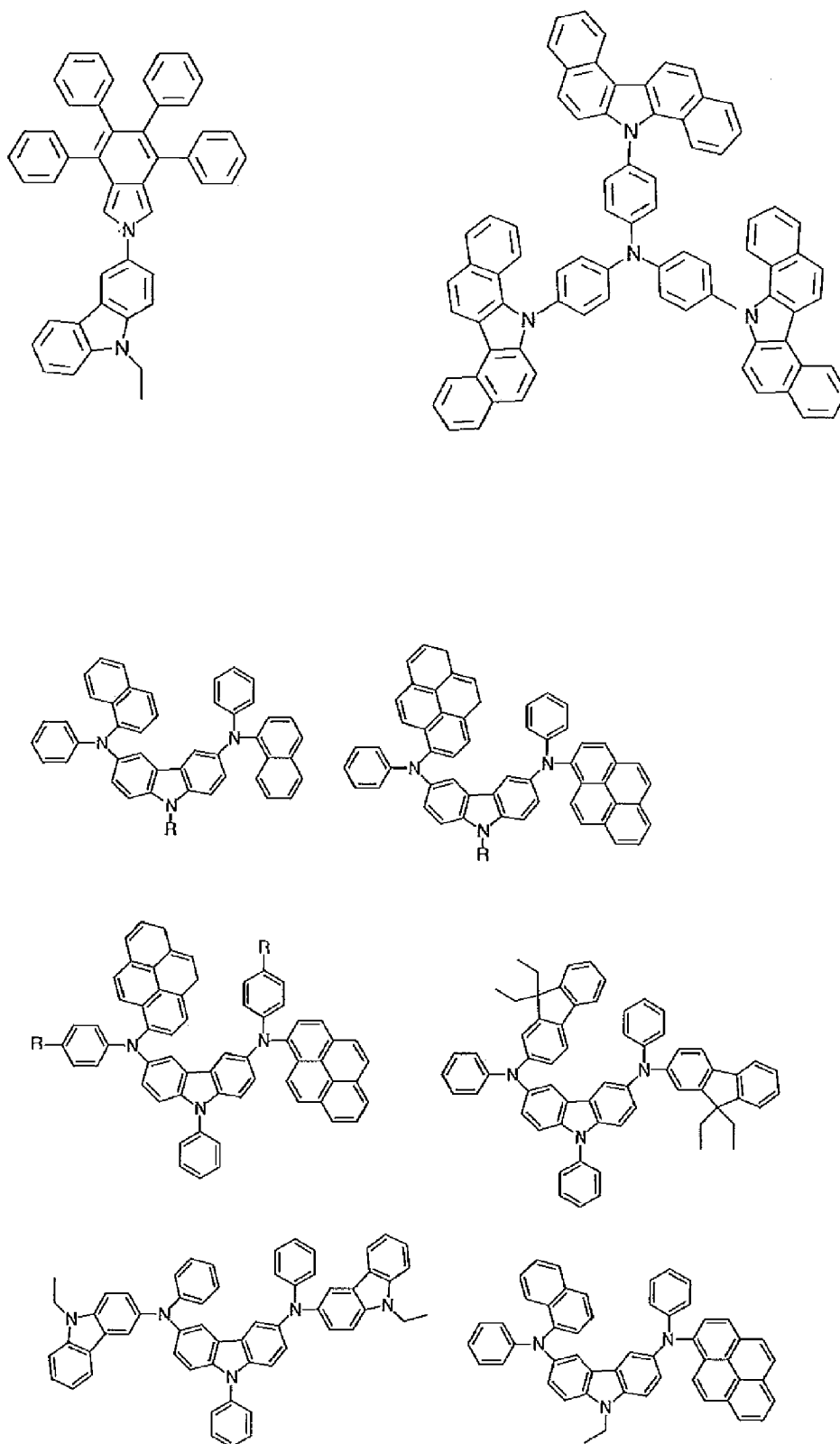
○

[0063] [化8]



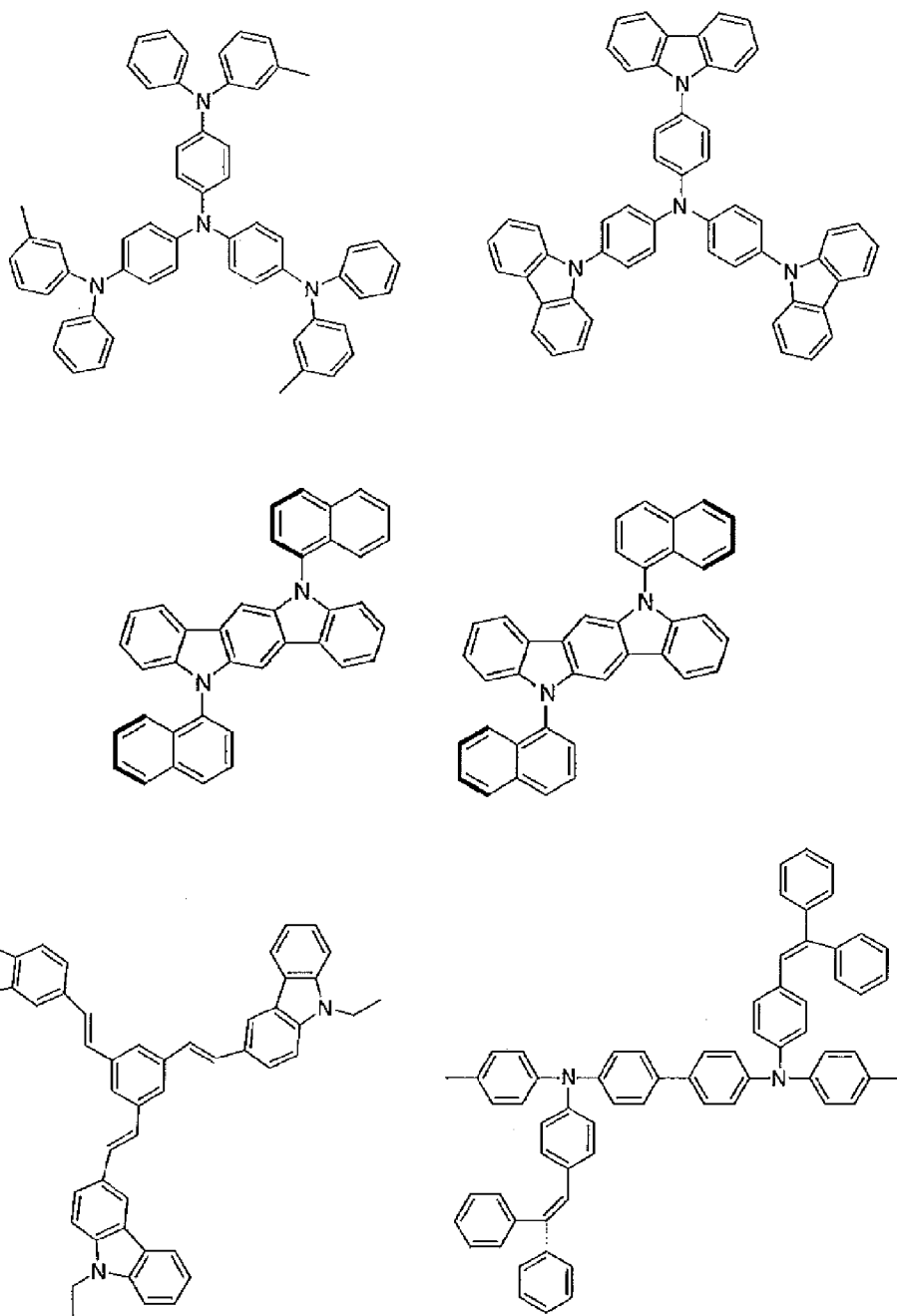
[0064]

[化9]



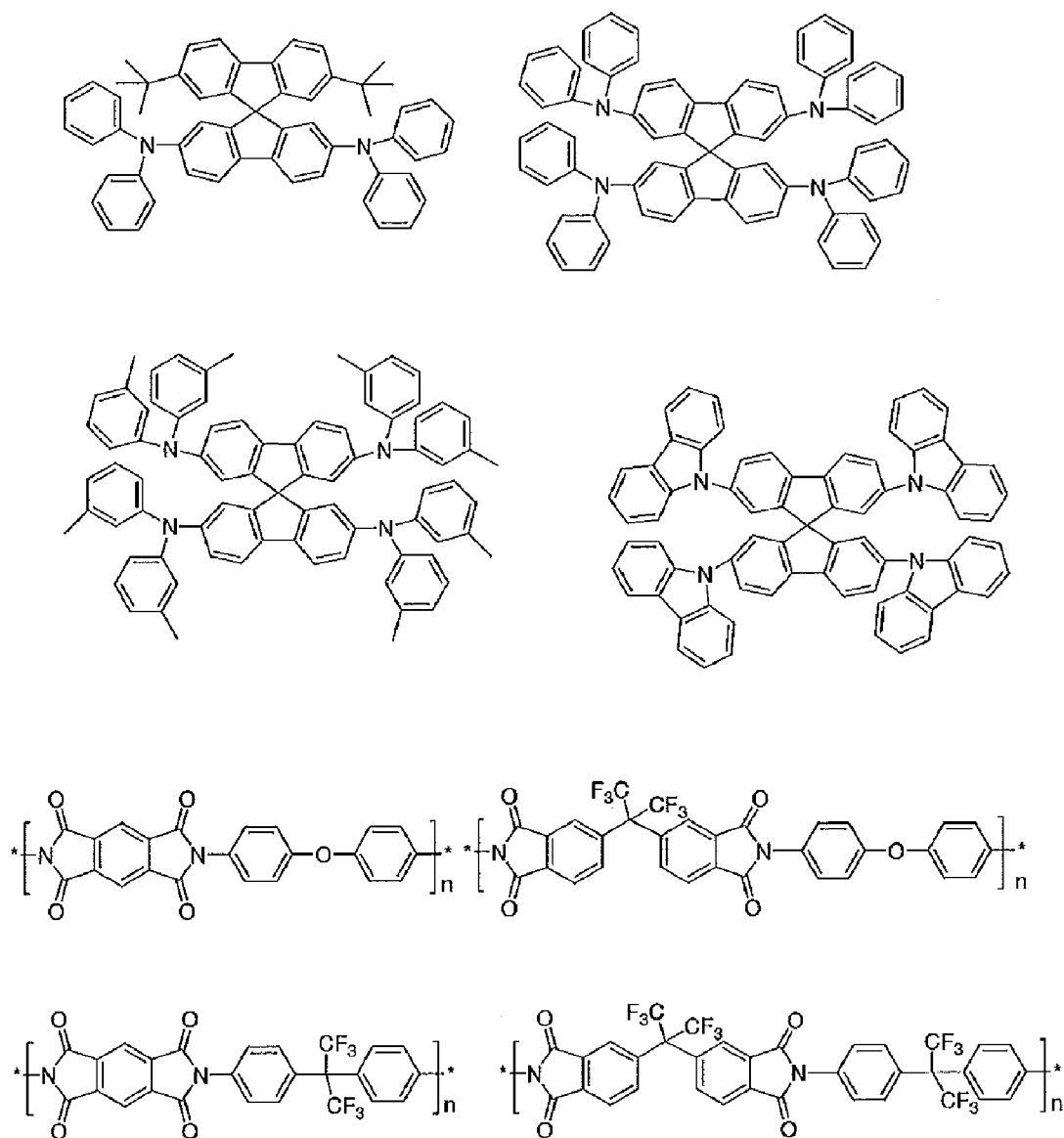
[0065]

[化10]



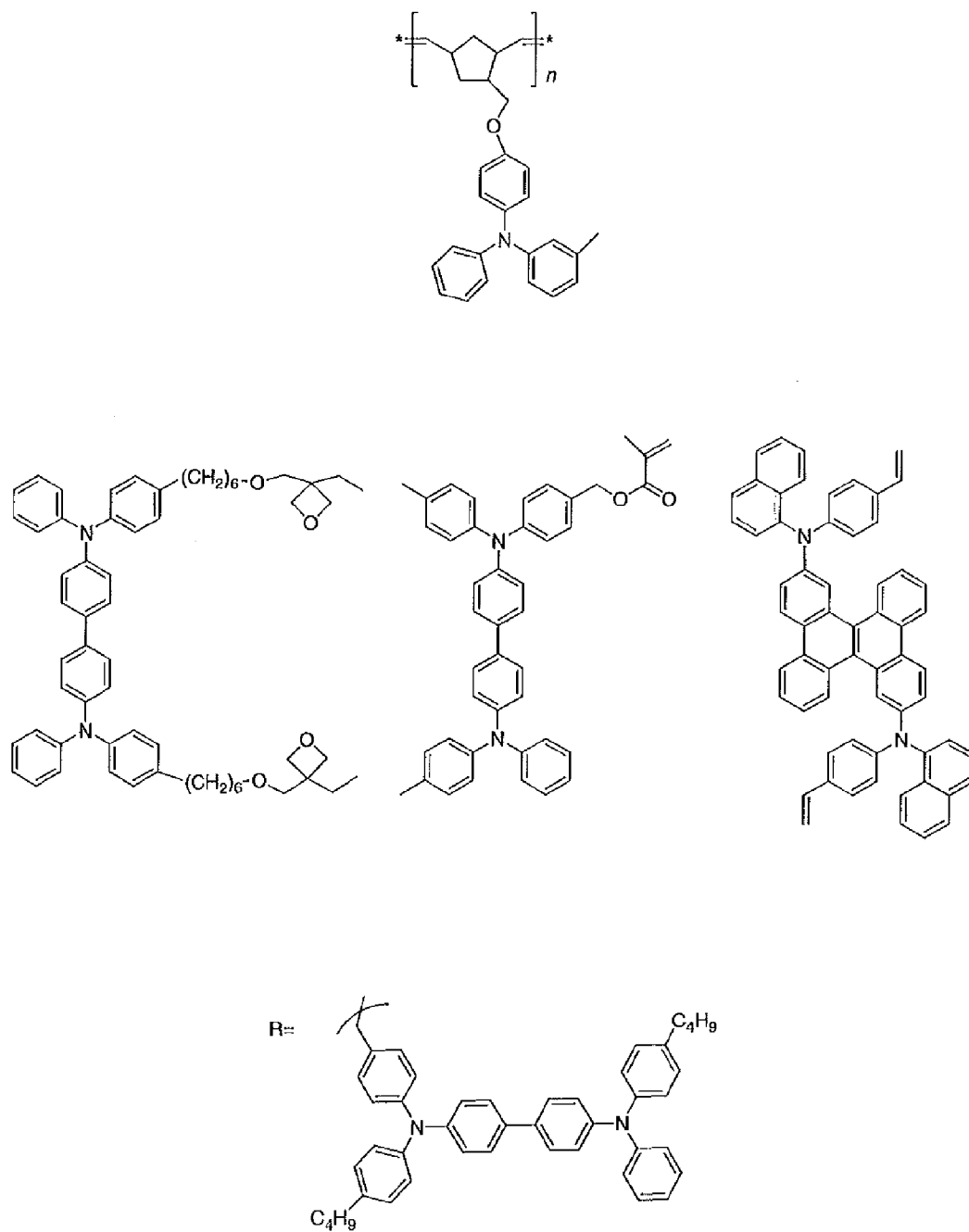
[0066]

[化11]



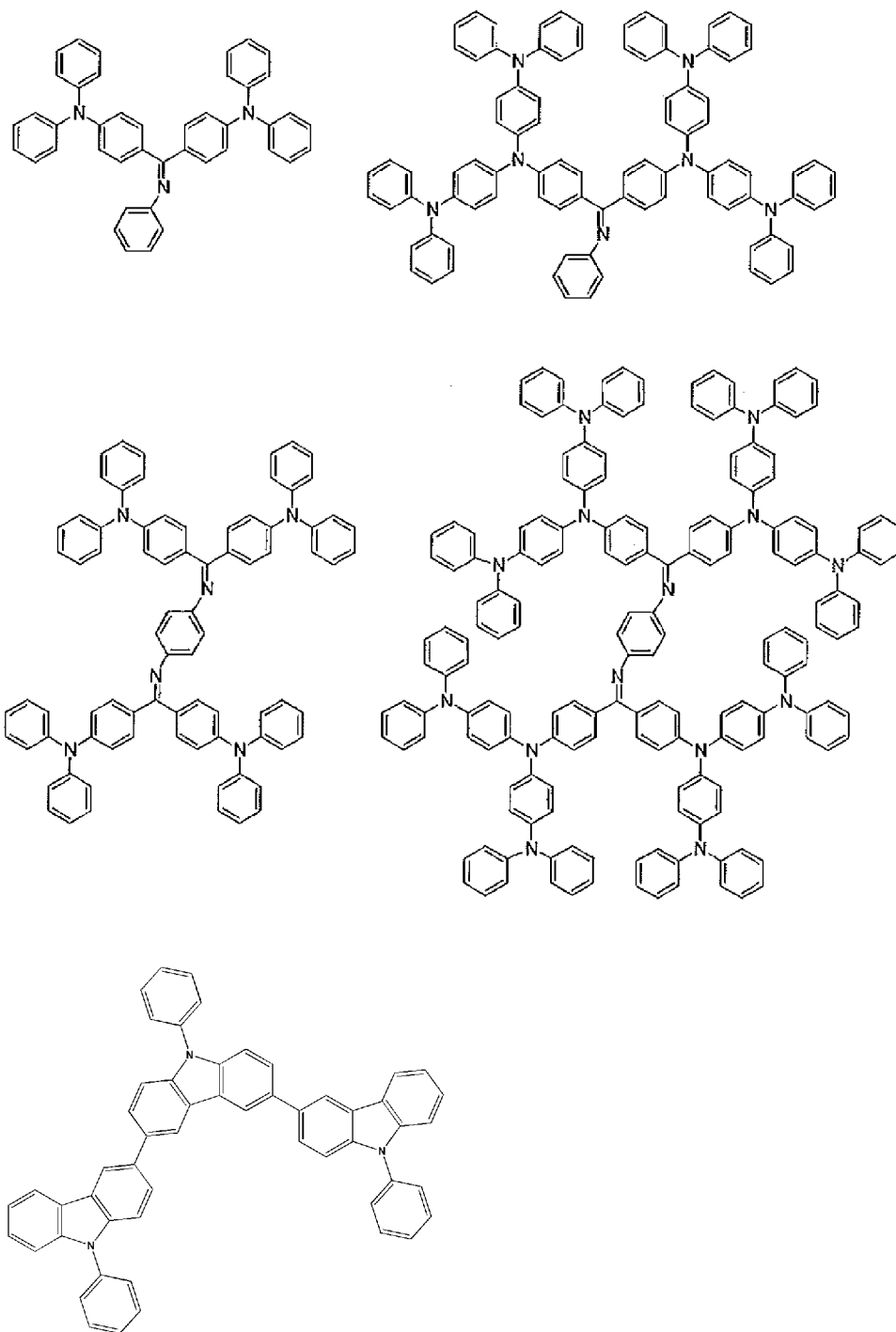
[0067]

[化12]



[0068]

[化13]

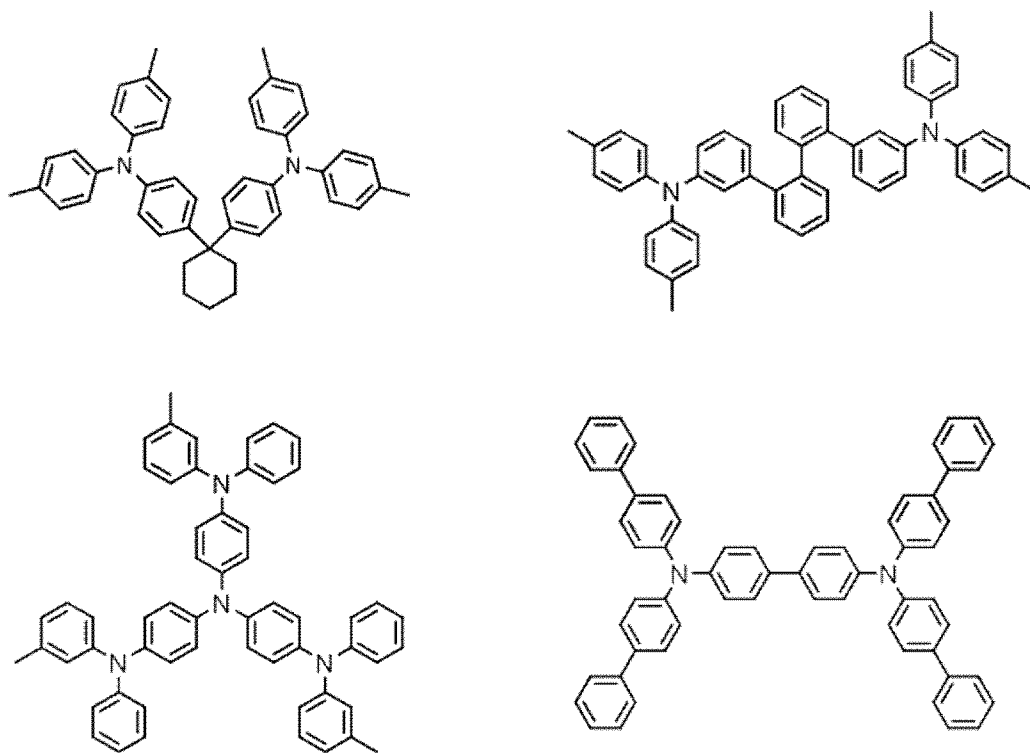


[0069] 次に、電子阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

[0070]

[化14]

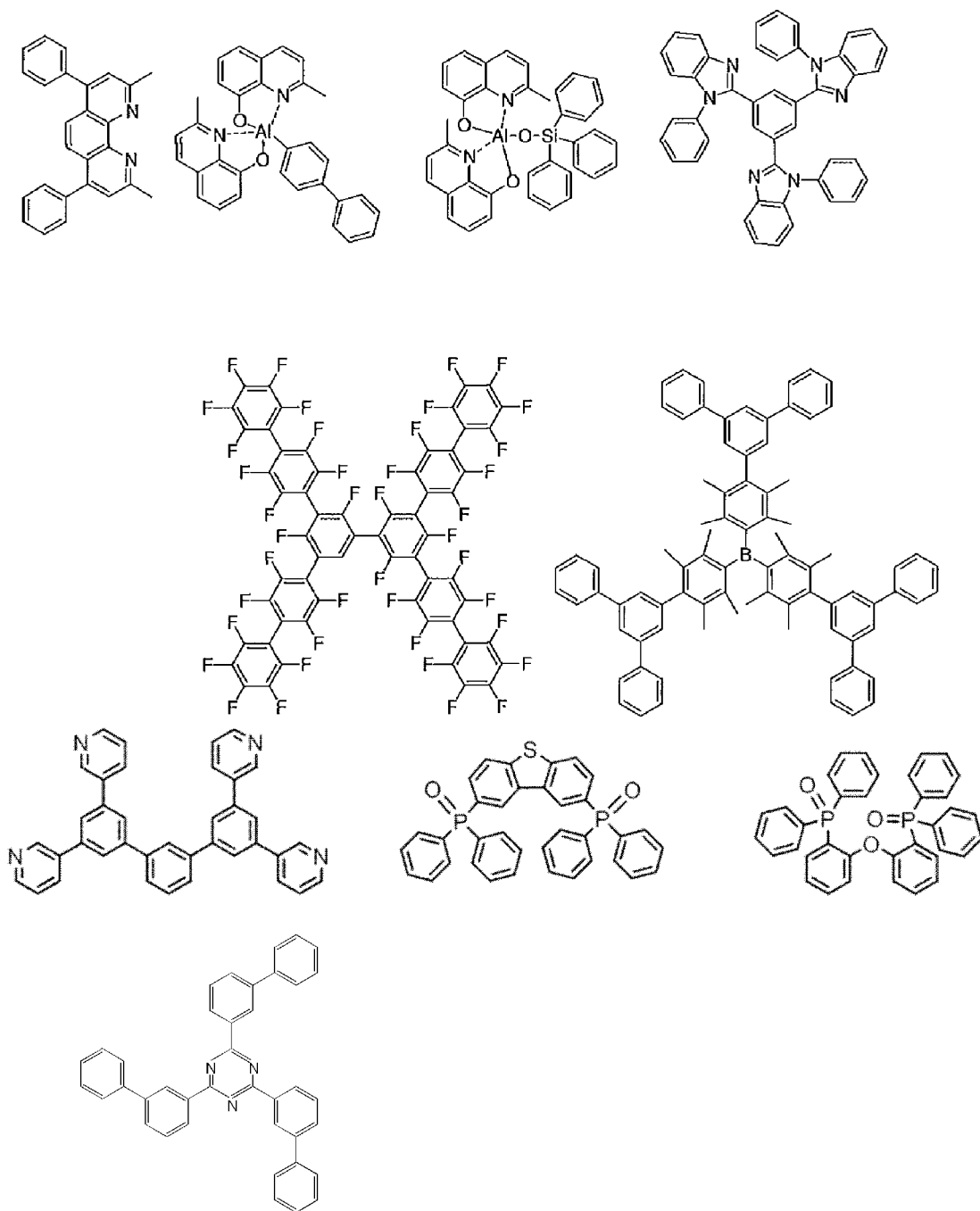


[0071] 次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

[0072]

[化15]

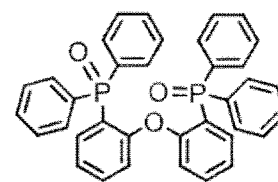
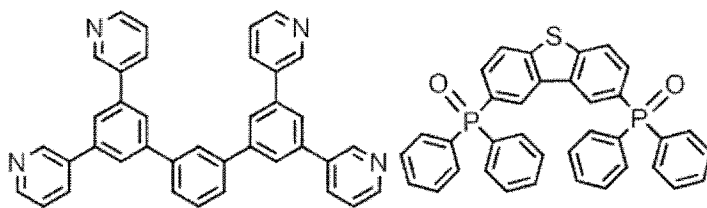
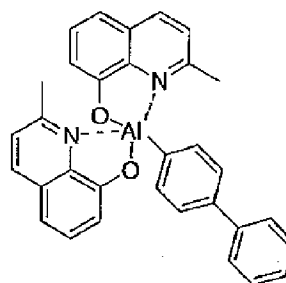
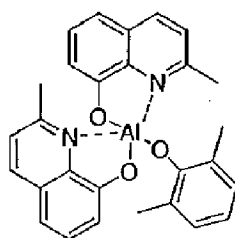
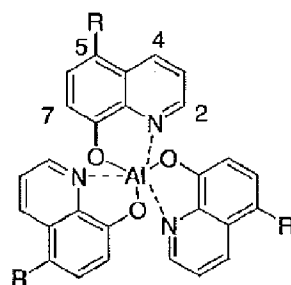
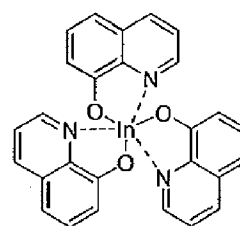
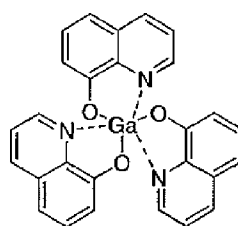
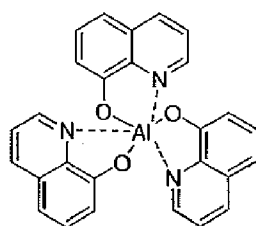
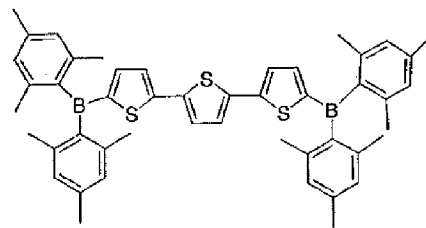
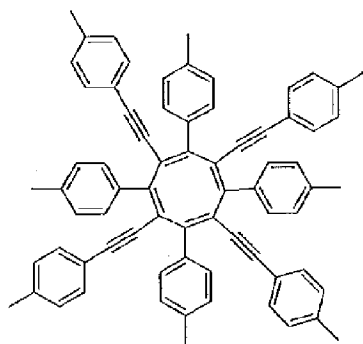


[0073] 次に、電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

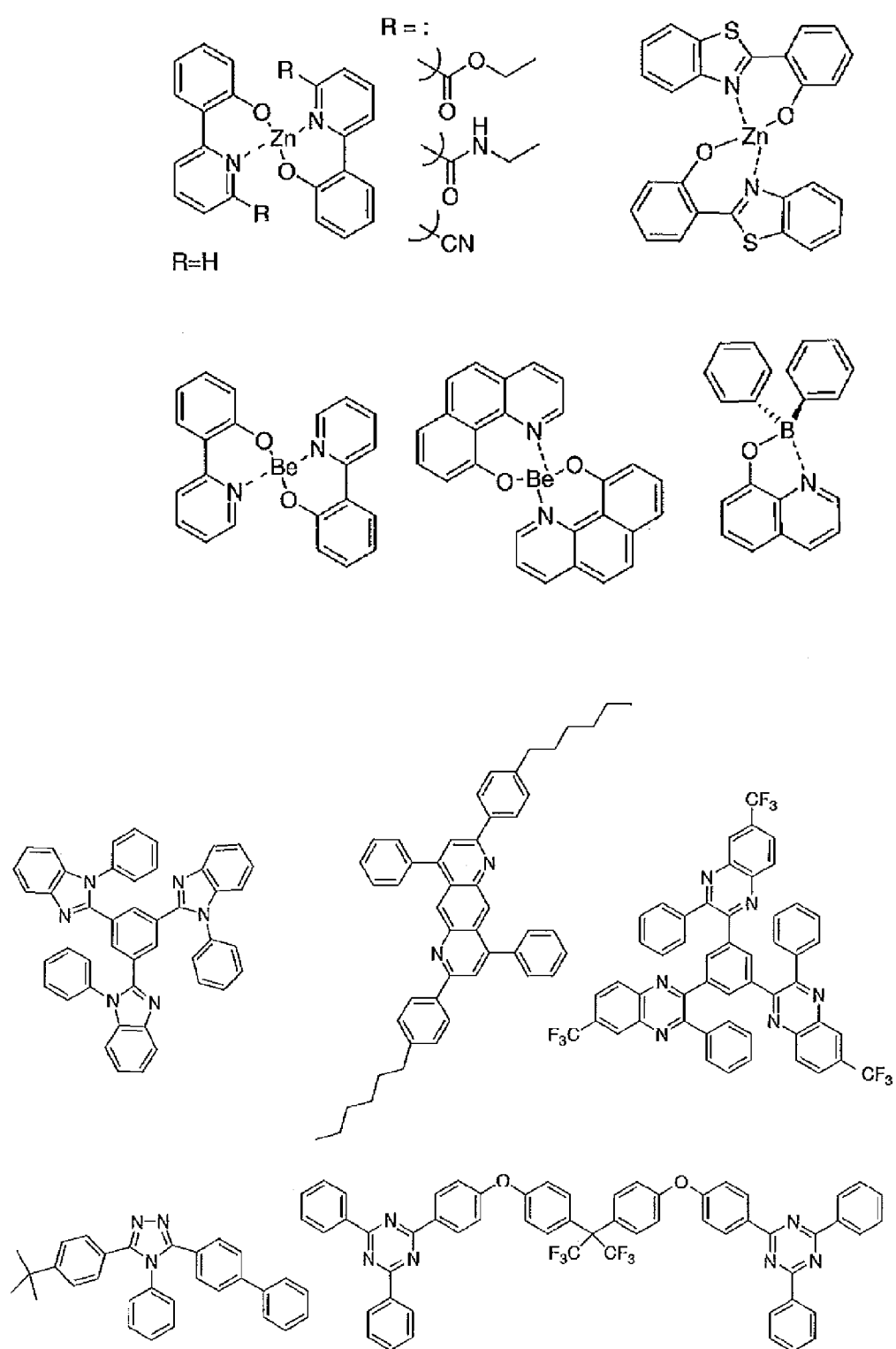
。

[0074]

[化16]

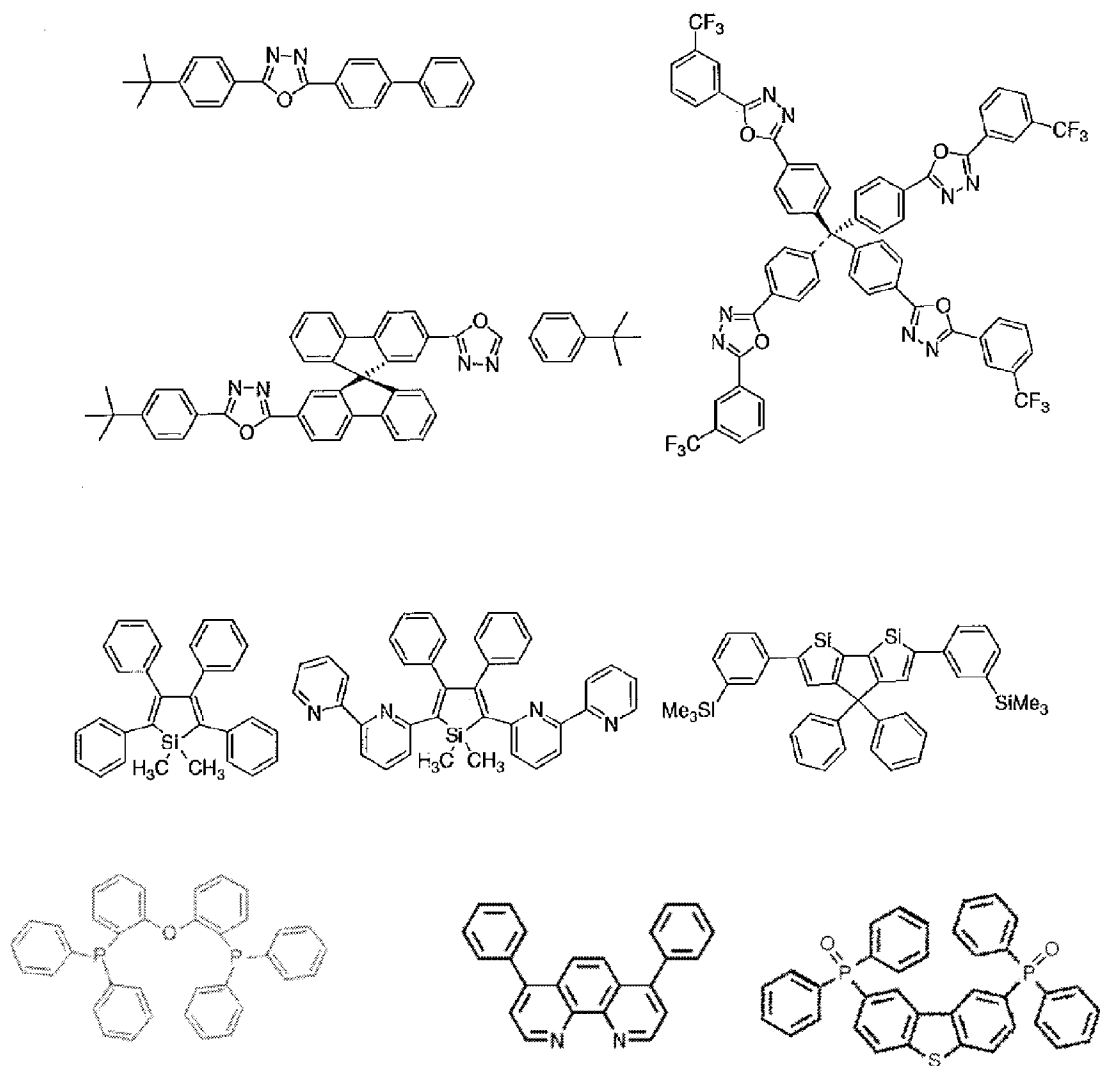


[0075] [化17]



[0076]

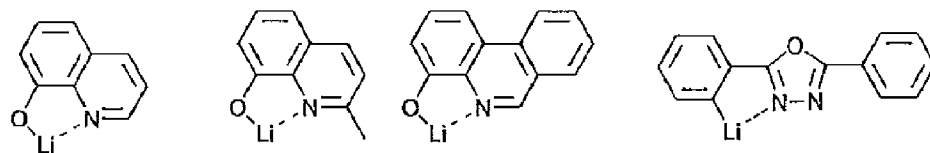
[化18]



[0077] 次に、電子注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる

。

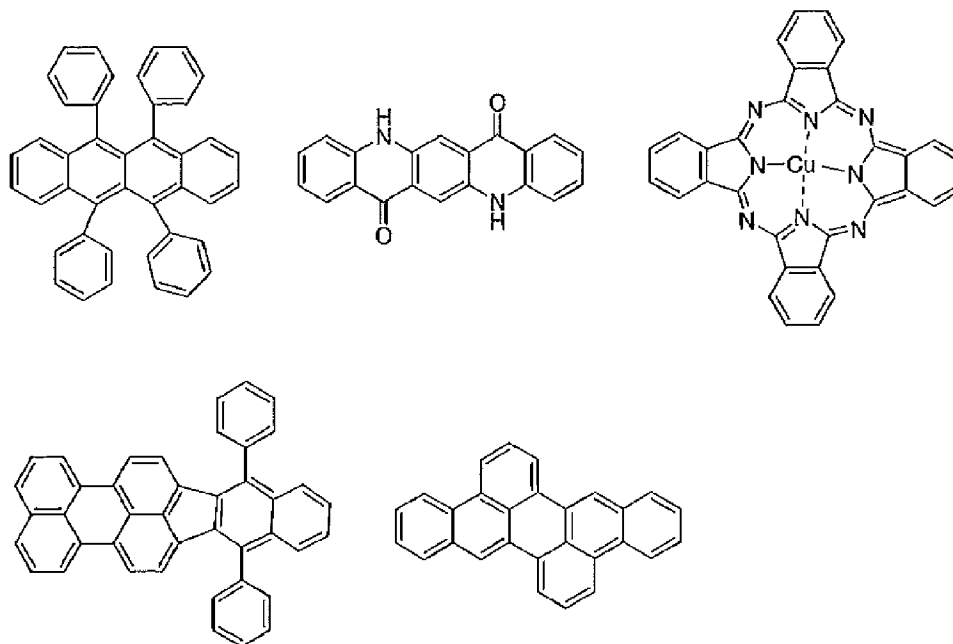
[0078] [化19]



[0079] さらに添加可能な材料として好ましい化合物例を挙げる。例えば、安定化材料として添加すること等が考えられる。

[0080]

[化20]



[0081] [駆動方法]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、正極および負極によって発光層に電流を印加することにより発光する。この発光は次のような機構で生じるものと推測される。

すなわち、正極および負極によって電流を印加すると、発光層には、陽極側から正孔が注入され、陰極側から電子が注入され、これら正孔と電子が中空領域を有する中空体および燐光発光体の上で再結合することによりエネルギーが生成される。このエネルギーにより、燐光発光体が励起一重項状態と励起三重項状態に励起される。励起一重項状態に励起された燐光発光体は、その少なくとも一部が項間交差を通じて励起三重項状態に遷移する。ここで、励起三重項状態になった燐光発光体は、励起三重項状態と基底状態とがスピン禁制の関係にあるために基底状態に戻りにくく長寿命であるが、本発明では燐光発光体が中空体に内包されて振動が抑えられているために、励起三重項状態にある間の熱失活（無放射失活）が抑制される。このため、励起三重項状態の燐光発光体が燐光を放射しつつ効率よく基底状態に戻る。このため、この有機エレクトロルミネッセンス素子は、高い発光効率を得ることが

できる。

[0082] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子は、さらに様々な用途へ応用することが可能である。例えば、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いて、有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造することが可能であり、詳細については、時任静士、安達千波矢、村田英幸共著「有機ELディスプレイ」（オーム社）を参照することができる。また、特に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、需要が大きい有機エレクトロルミネッセンス照明やバックライトに応用することもできる。

[0083] <ガスセンサー>

本発明の燐光発光材料は、有機発光素子の発光層の材料の他に、ガスセンサーの感応部の材料として好適に用いることができる。本発明の燐光発光材料を感応部の材料に用いるガスセンサーは、中空体にガスが吸着すると、そのガスの種類や濃度に応じて燐光発光体の発光性能が変化する。これにより、そのガスセンサーが置かれた環境のガスの種類や濃度を検知することができる。ガスセンサーに用いる燐光発光材料の中空体には、ガス吸着能が高いことから、有機金属構造体を好ましく用いることができる。また、燐光発光体としては、特定のガスとの接触により発光性能が顕著に変化するものを用いることが好ましい。例えば、コロネンは酸素を取りこむと発光が認められなくなるため、酸素検知用の燐光発光材料の燐光発光体として好適に用いることができる。

実施例

[0084] 以下に合成例と実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。なお、発光特性の評価は、X

線回折分析装置（リガク社製 U l y i m a l V）、ハイパフォーマンス紫外可視近赤外分光光度計（パーキンエルマー社製：L a m b d a 9 5 0）、蛍光分光光度計（堀場製作所社製：F l u o r o M a x - 4）、絶対 P L 量子収率測定装置（浜松ホトニクス社製：C 1 1 3 4 7）、ソースメータ（ケースレー社製：2 4 0 0 シリーズ）、半導体パラメータ・アナライザ（アジレント・テクノロジー社製：E 5 2 7 3 A）、光パワーメータ測定装置（ニューポート社製：1 9 3 0 C）、光学分光器（オーシャンオプティクス社製：U S B 2 0 0 0）、分光放射計（トプコン社製：S R - 3）およびマルチチャンネル分光器（浜松ホトニクス（株）製 P M A - 5 0）を用いて行った。

[0085]（実施例 1） Z I F - 8 が化合物 3 4（コロネン）を内包している燐光発光材料の合成

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （0.597 g, 2.01 mmol）、2-メチルイミダゾール（0.150 g, 1.83 mmol）、化合物 3 4（0.019 g, 6.28×10^{-2} mmol）を N, N-ジメチルホルムアミド（45 mL）に溶解して混合物を得た。この混合物を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 140°C まで昇温し、 140°C を 24 時間維持した。この反応溶液を $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温まで冷却した後、沈殿物を濾過にて回収し、クロロホルム、N, N-ジメチルホルムアミドで洗浄した。以上の工程により、燐光発光材料の粉末を得た。

[0086]（実施例 2） Z I F - 8 が化合物 3 4（コロネン）の D 置換体を内包している燐光発光材料の合成

化合物 3 4 の代わりに、化合物 3 4 の 12 個の水素原子をデューテリウム D で置換した D 置換体を用いること以外は、実施例 1 と同様にして燐光発光材料の粉末を得た。

[0087]（実施例 3） Z I F - 8 が化合物 3 4（コロネン）を内包する燐光発光薄膜の作製

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （0.597 g, 2.01 mmol）、2-メチルイミダゾール（0.150 g, 1.83 mmol）、化合物 3 4（0.0

19 g, $6.28 \times 10^{-2} \text{ mmol}$) を N, N-ジメチルホルムアミド (45 mL) に溶解して混合物を調製した。この混合物中に、3-アミノプロピルトリメトキシシランで表面処理を行った ITO (Indium Tin Oxide) 膜付きのガラス基板を浸漬した後、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 140°C まで昇温し、 140°C を 24 時間維持した。この反応溶液を $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温まで冷却した後、基板をクロロホルム、N, N-ジメチルホルムアミドで洗浄した。以上の工程により、燐光発光薄膜を作製した。

[0088] (実施例 4) ZIF-8 が化合物 34 (コロネン) の D 置換体を内包する燐光発光材料の薄膜の作製

化合物 34 の代わりに、化合物 34 の 12 個の水素原子をデューテリウム D で置換した D 置換体を用いること以外は、実施例 3 と同様にして燐光発光薄膜を得た。

[0089] (実施例 5) ZIF-8 が化合物 37 を内包している燐光発光材料の合成
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.597 g, 2.01 mmol)、2-メチルイミダゾール (0.150 g, 1.83 mmol)、化合物 37 (0.018 g, $6.28 \times 10^{-2} \text{ mmol}$) を N, N-ジメチルホルムアミド (45 mL) に溶解して混合物を得た。この混合物を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 140°C まで昇温し、 140°C を 24 時間維持した。この反応溶液を $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温まで冷却した後、沈殿物を濾過にて回収し、クロロホルム、N, N-ジメチルホルムアミドで洗浄した。以上の工程により、燐光発光材料の粉末を得た。

[0090] (比較例 1) ZIF-8 の合成

混合物に化合物 34 を加えないこと以外は、実施例 1 と同様の工程で ZIF-8 の粉末を得た。

[0091] (比較例 2) 化合物 34 (コロネン) のジクロロメタンおよび溶液調整

化合物 34 を 0.01 mM の濃度でジクロロメタンおよび 2-メチルテトラヒドロフランに溶かし、溶液を調整した。2-メチルテトラヒドロフラン溶液は液体窒素を用いて -77 K に冷却した。

[0092] (比較例3) 化合物34 (コロネン) を含有するポリメチルメタクリレート (PMMA) 薄膜の作製

化合物34 (0.019 g, 6.28×10^{-2} mmol)、PMMA (2.20 g) をN, N-ジメチルホルムアミド (45 mL) に溶解して混合物を調製した。この混合物をスピンコート法 (1000 rpmで60秒) により石英基板上に成膜し、化合物34を含有するPMMA薄膜を得た。

[0093] [1] X線回折分析および発光特性の評価

実施例1および実施例2の燐光発光材料の粉末、および比較例1のZIF-8の粉末について観測されたX線回折スペクトルを図3に示す。実施例3の燐光発光薄膜、および比較例2の溶液の340 nm励起光による蛍光スペクトルおよび燐光スペクトルを図4に示す。また、実施例3、実施例4および比較例3の薄膜の、340 nm励起光における560 nmの発光強度過渡減衰曲線を図5に示す。図4および図5で示す発光特性は、25℃の条件下で測定したものである。実施例3、実施例4および比較例3の薄膜340 nm励起光における発光寿命の温度依存性を図6に示す。実施例5の粉末の燐光スペクトルを図7に示す。また実施例5の粉末の340 nm励起光における560 nmの発光強度過渡減衰曲線を図8に示す。

図4の蛍光スペクトルにおいて実施例3の薄膜ではエキシマー由来の発光が観測されず、比較例2の溶液状態のスペクトルと一致することから、製造された燐光発光材料は、ZIF-8の単位格子当たり1分子の化合物34が内包されており、化合物34が完全な分散状態になっていることを確認することができた。

また、図5から、ZIF-8に化合物34が内包されている燐光発光薄膜 (実施例3) およびZIF-8に化合物34のD置換体が内包されている燐光発光薄膜 (実施例4) について室温下での燐光放射を確認することができた。そして、図5により求めた実施例3の燐光発光材料の燐光寿命は8.8秒であり、実施例4の燐光発光材料の燐光寿命は22.4秒であり、いずれの燐光発光材料も長寿命の燐光発光を観測することができた。また図6より

実施例3および実施例4の燐光発光材料は460Kにおいても長寿命発光を有することが確認された。一方、比較例3の薄膜では320K以上では燐光が観測されなかった。図7より、溶液中ではベンゼン環同士がフリッピングする材料においても長寿命燐光発光を有することが確認された。図8より、実施例5の燐光発光材料の燐光寿命は0.8秒であった。

[0094] [2] Xeガス導入による効果の検討

化合物34（コロネン）について、 10^{-3} Paの減圧雰囲気において測定した蛍光スペクトルおよび燐光スペクトルを図9（a）に示し、 10^5 Paの100% Xeガスの中に置いて測定した蛍光スペクトルおよび燐光スペクトルを図9（b）に示し、大気下で測定した蛍光スペクトルおよび燐光スペクトルを図9（c）に示す。

図9の（a）と（b）の比較から、化合物34をXeガス中に置くことにより、563nmの燐光発光とともに、Xeガスの非存在下（ 10^{-3} Paの減圧状態）では殆ど観測されない518nmの燐光発光が出現するようになることがわかる。

[0095] 次に、 10^{-3} Paの減圧雰囲気にした実施例1の燐光発光材料の粉末について、340nm励起光を照射した後6秒経過後に、100% Xeガスを雰囲気内に導入したときの発光強度過渡減衰曲線を図10に示す。また、 10^{-3} Paの減圧状態にした実施例1の燐光発光材料の粉末に励起光を照射した後、Xeガスを導入せずに測定した発光強度過渡減衰曲線も併せて示す。図10に示す発光特性の測定は、518nmおよび563nmの燐光について、いずれも25℃の条件下で行った。

図10の発光強度過渡減衰曲線を見ると、518nmおよび563nmの発光強度は、いずれも燐光発光材料にXeガスを導入して直ぐピーク状に上昇し、その後、速やかに減衰していることがわかる。ピーク状の発光強度の上昇は、Xeガスの導入により励起一重項状態から励起三重項状態への項間交差が加速され、急激に三重項励起子が蓄積したことによるものと推測される。また、発光強度の速やかな減衰は励起三重項状態から基底一重項状態へ

の失活過程が加速されたことによるものと推測される。これらのことから、Xeガスは、項間交差や失活過程を加速する作用を有し、燐光発光材料の発光量を増大させ、寿命を短くする効果があることがわかった。このことから、燐光発光材料を置いた雰囲気中のXe濃度を調整することにより、その発光寿命を効果的に制御できることがわかった。

[0096] [3] ジブロモメタン (CH_2Br_2) との混合による効果の検討

実施例1で合成した燐光発光材料を、脱気したジブロモメタンに入れ、1分間攪拌することで混合物を調製した。混合物における燐光発光材料の濃度は1.5質量%とし、 CH_2Br_2 の濃度は重原子物質充填率100%とした。調製した混合物について、340nm励起光における563nm燐光の発光強度過渡減衰曲線を300Kで測定した。その結果を図11に示す。また、実施例1で合成した燐光発光材料の粉末を 10^{-3}Pa の減圧状態で測定した発光強度過渡減衰曲線を図11に併せて示す。

図11から求めた燐光強度が飽和するまでの時間はジブロモメタンを混合した燐光発光材料で5秒であり、ジブロモメタンを混合していない燐光発光材料で25秒であった。また、図13から求めた燐光寿命は、ジブロモメタンを混合した燐光発光材料で0.6秒であり、ジブロモメタンを混合していない燐光発光材料で7.4秒であった。これらのことから、ジブロモメタンのようなハロゲン化合物は、燐光発光材料の燐光強度が飽和するまでの時間を短縮し、燐光寿命を短くする作用があることがわかった。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明の燐光発光材料は、25℃で燐光放射が認められない燐光発光体を用いながら、室温下において高い発光強度の燐光を確認することができるため、有機発光素子の発光層の材料等として好適に用いることができる。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

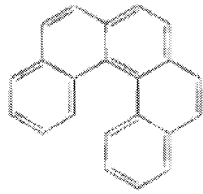
- [0098] 1 基板
 2 陽極

- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極
- 1 1 ゼオライトイミダゾレート構造体（中空領域を有する中空体）
- 1 2 燐光発光体
- 1 3 空孔

請求の範囲

- [請求項1] 中空領域を有する中空体が燐光発光体を内包している燐光発光材料であって、25℃における前記燐光発光体からの燐光放射は、前記燐光発光体が前記中空体に内包されていない状態では認められず、前記燐光発光体が前記中空体に内包された状態では認められる燐光発光材料。
- [請求項2] 前記中空領域が、前記燐光発光体を1分子以上2分子未満内包することができる空間を有することを特徴とする請求項1に記載の燐光発光材料。
- [請求項3] 前記中空領域を有する中空体が、有機金属構造体であることを特徴とする請求項1または2に記載の燐光発光材料。
- [請求項4] 前記有機金属構造体が、ゼオライトイミダゾレート構造体であることを特徴とする請求項3に記載の燐光発光材料。
- [請求項5] 前記有機金属構造体の金属イオンが、亜鉛イオンであることを特徴とする請求項3または4に記載の燐光発光材料。
- [請求項6] 前記燐光発光体が金属原子を含まないものであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の燐光発光材料。
- [請求項7] 前記燐光発光体が、 π 共役性平面分子であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の燐光発光材料。
- [請求項8] 前記 π 共役性平面分子が、2つ以上のベンゼン環が縮合した縮合多環構造を有することを特徴とする請求項7に記載の燐光発光材料。
- [請求項9] 前記縮合多環構造は、回転対称軸を有する縮合多環骨格構造であることを特徴とする請求項8に記載の燐光発光材料。
- [請求項10] 前記 π 共役性平面分子が、コロネンまたはコロネンの水素原子の一部または全部が ^2H （デューテリウムD）で置換されたD置換体であることを特徴とする請求項9に記載の燐光発光材料。
- [請求項11] 前記 π 共役性平面分子が、下記式で表される縮合多環構造を有することを特徴とする請求項8に記載の燐光発光材料。

[化1]



- [請求項12] 前記縮合多環構造が、置換基を有しないことを特徴とする請求項8～11のいずれか1項に記載の発光材料。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載の発光材料と、重原子効果を有する物質を含むことを特徴とする発光組成物。
- [請求項14] 前記重原子効果を有する物質は、気体または液体である請求項13に記載の発光組成物。
- [請求項15] 前記重原子効果を有する物質が気体であり、さらに、重原子効果を有しない物質の気体を含む請求項13または14に記載の発光組成物。
- [請求項16] 前記重原子効果を有する物質が液体であり、さらに、重原子効果を有しない物質の液体を含む請求項13または14に記載の発光組成物。
- [請求項17] 前記重原子効果を有する物質を溶媒に溶解した溶液を含む請求項13または14に記載の発光組成物。
- [請求項18] 前記重原子効果を有する物質は、第18族元素、第17族元素を含む化合物、第16族元素を含む化合物、金属錯体から選択される少なくとも1種である請求項13～17のいずれか1項に記載の発光組成物。
- [請求項19] 前記重原子効果を有する物質は、Xeガスである請求項18に記載の発光組成物。
- [請求項20] 前記重原子効果を有する物質は、ハロゲン化アルカンである請求項18に記載の発光組成物。
- [請求項21] 特定の温度において発光を放射しない発光体を、中空領域を有

する中空体内に内包させることにより、前記特定の温度において前記燐光発光体から燐光を放射させる方法。

[請求項22] 特定の温度において燐光を放射しない燐光発光体を、中空領域を有する中空体内に内包させた状態で重原子効果を有する物質と共存させ、前記特定の温度において前記燐光発光体から燐光を放射させる請求項21に記載の方法。

[請求項23] 特定の温度において燐光を放射しない燐光発光体を、中空領域を有する中空体内に内包させる工程を含む、燐光発光材料の製造方法。

[請求項24] 前記工程を、前記燐光発光体を内包するように前記中空体を合成することにより行うことを特徴とする請求項23の燐光発光材料の製造方法。

[請求項25] 前記中空体は、金属有機構造体であり、
前記工程を、有機配位子、金属塩および前記燐光発光体を含む混合物中で、前記有機配位子と前記金属塩の金属イオンを配位結合させることを行う請求項24に記載の燐光発光材料の製造方法。

[請求項26] 請求項1～12のいずれか1項に記載の燐光発光材料を含むことを特徴とする有機発光素子。

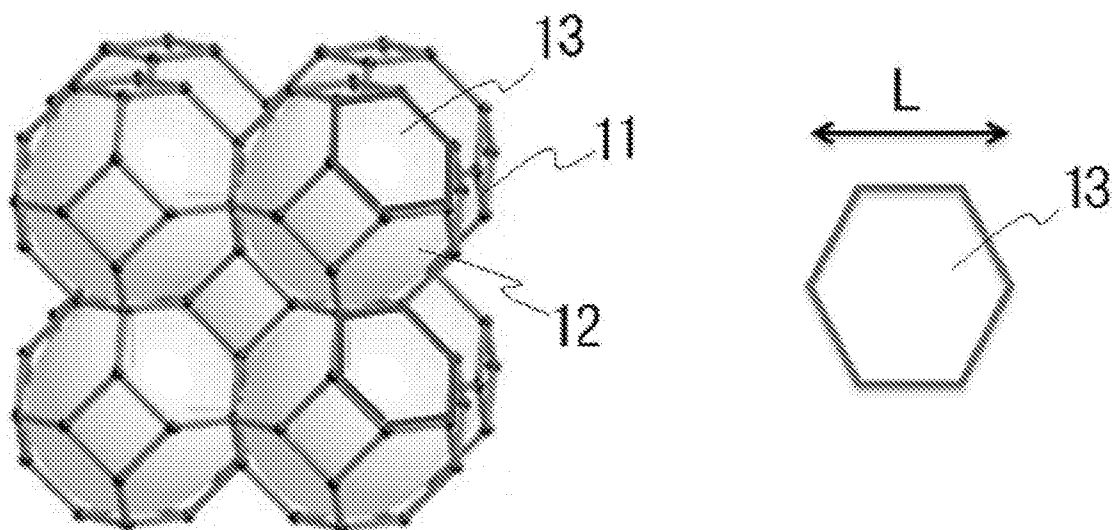
[請求項27] 請求項13～20のいずれか1項に記載の燐光発光組成物を含むことを特徴とする有機発光素子。

[請求項28] 有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする請求項26または27に記載の有機発光素子。

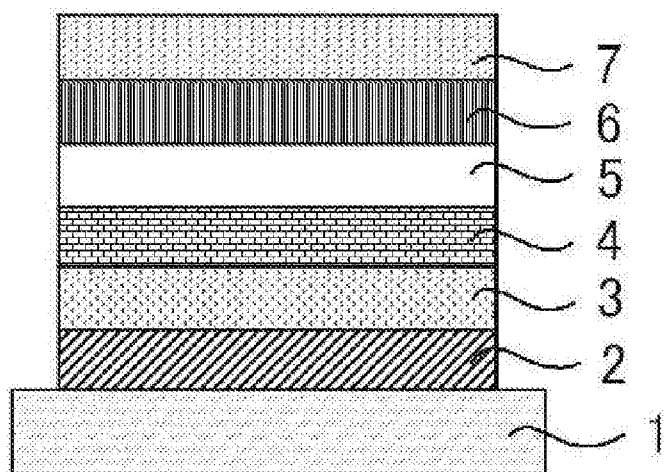
[請求項29] 室温において燐光の発光が認められることを特徴とする請求項17～28のいずれか1項に記載の有機発光素子。

[請求項30] 請求項1～12のいずれか1項に記載の燐光発光材料を含むことを特徴とするガスセンサー。

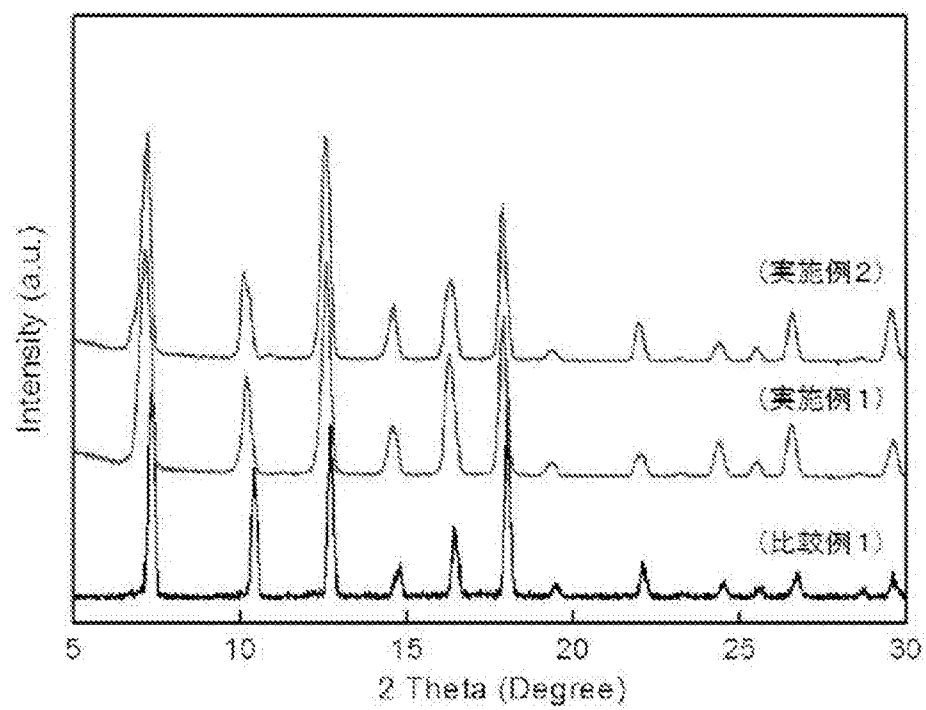
[図1]



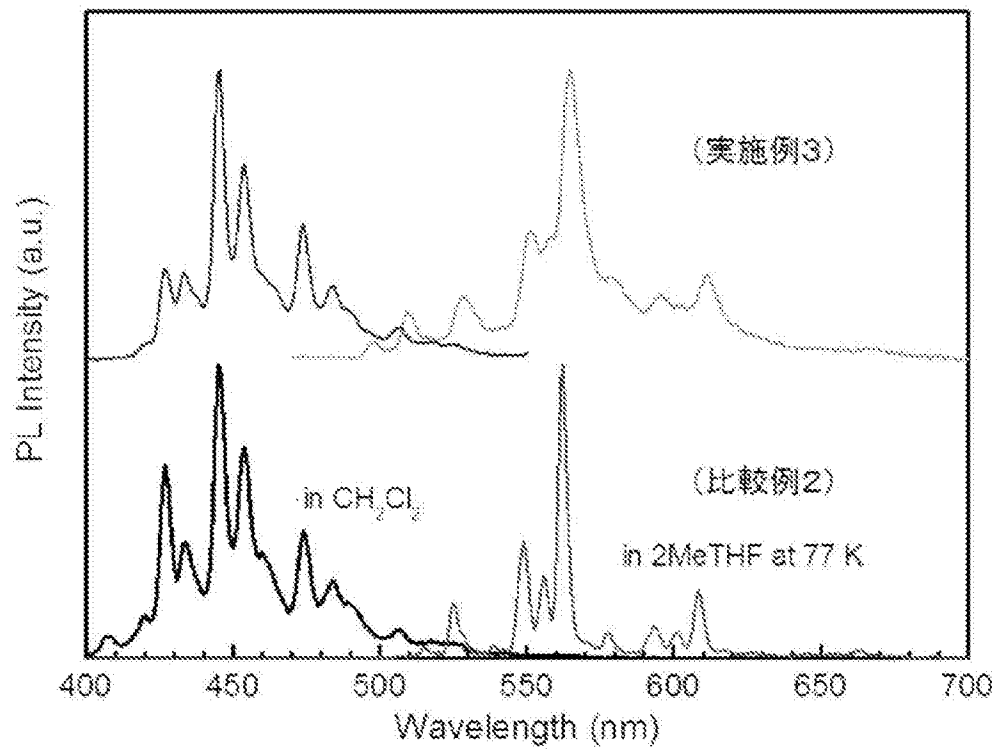
[図2]



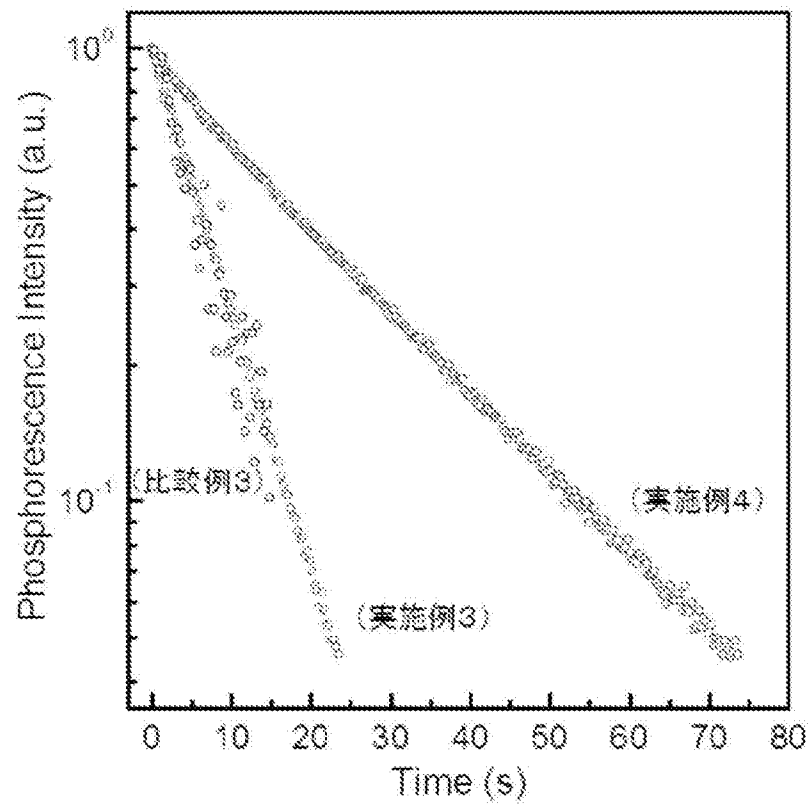
[図3]



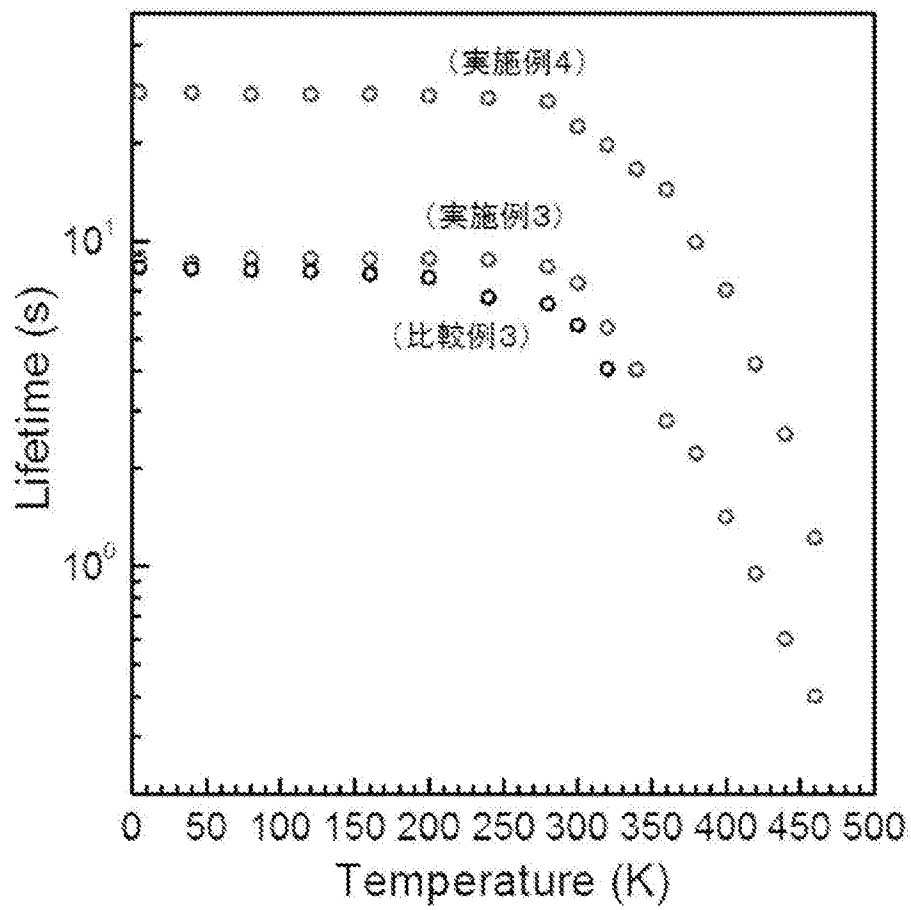
[図4]



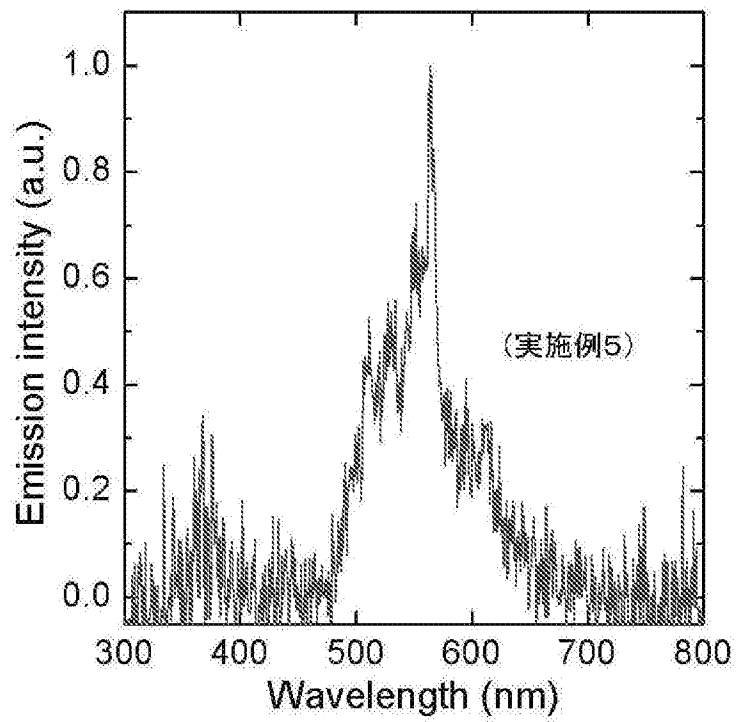
[図5]



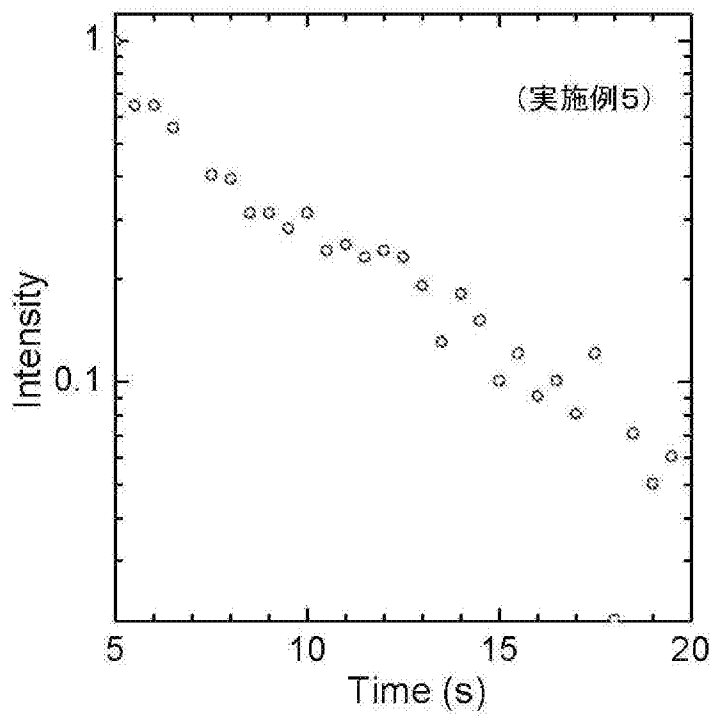
[図6]



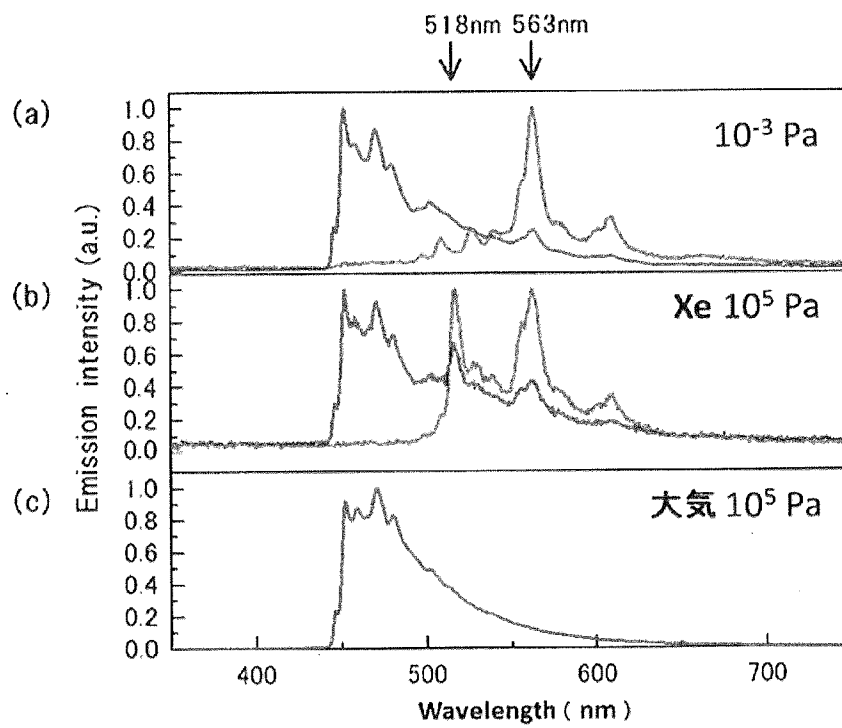
[図7]



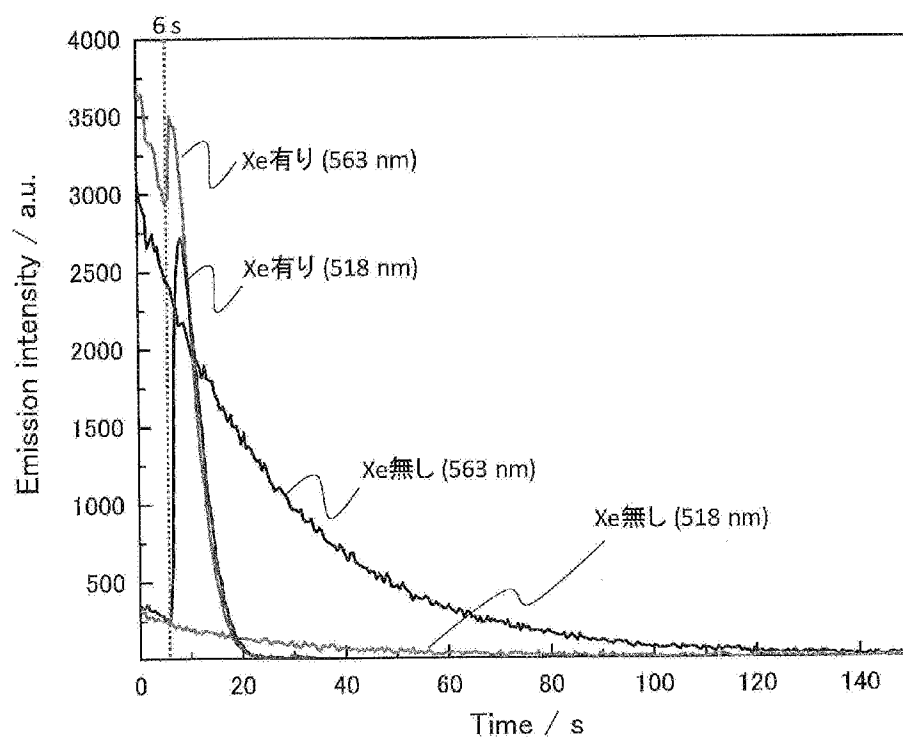
[図8]



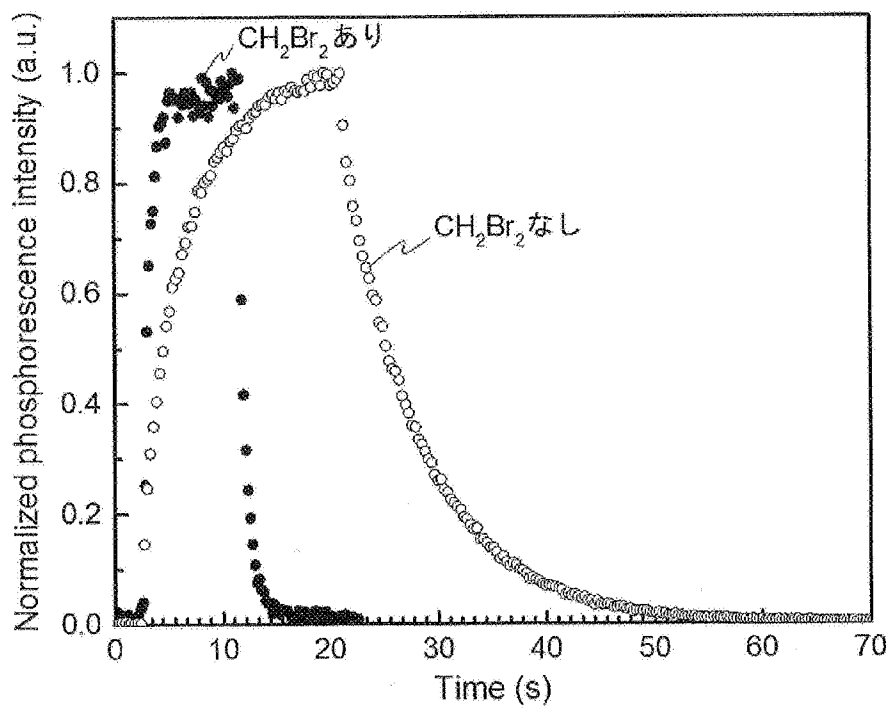
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/06(2006.01)i, G01N21/77(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/06, G01N21/77, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CApus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/069790 A1 (Tokyo University of Agriculture and Technology), 04 June 2009 (04.06.2009), 0046 to 0052, 0071; claims & JP 5424172 B2 & US 2010/0328412 A1 claims & EP 2223985 A1	1, 5-9, 13, 18, 21-24, 26-30 2-4, 10-12, 14-17, 19-20, 25
A	PARK, KS et al., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006.07.05, vol.103 no.27, 10186-10191	1-30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 August 2016 (08.08.16)

Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066608

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-184530 A (BKL, Inc.), 05 July 1994 (05.07.1994), claims; examples & US 5352951 A claims & DE 4218289 A & CH 684539 A & CA 2070081 A & IT TO920467 A & TW 207597 B	1-30
A	JP 2005-303289 A (Lumileds Lighting U.S., L.L.C.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims; 0033 & US 2004/0256974 A1 claims & WO 2004/084261 A2 & EP 1566426 A2 & CN 1761835 A	1-30
E, A	WO 2016/111216 A1 (Kyushu University), 14 July 2016 (14.07.2016), examples; claims (Family: none)	1-30

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, G01N21/77(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/06, G01N21/77, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2009/069790 A1 (国立大学法人東京農工大学) 2009.06.04, 0046-0052, 0071, 請求の範囲 & JP 5424172 B2 & US 2010/0328412 A1 (Claims) & EP 2223985 A1	1, 5-9, 13, 18, 21-24, 26-30 2-4, 10-12, 14-17, 19-20, 25

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.08.2016

国際調査報告の発送日

16.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西澤 龍彦

4 V

5376

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	PARK, KS et al., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006.07.05, vol.103 no.27, 10186-10191	1-30
A	JP 6-184530 A (ビーケイエエル インコーポレーテド) 1994.07.05, 特許請求の範囲, 実施例 & US 5352951 A (Claims) & DE 4218289 A & CH 684539 A & CA 2070081 A & IT T0920467 A & TW 207597 B	1-30
A	JP 2005-303289 A (ルミレッズ ライティング ユーエス リミテッド ライアビリ ティ カンパニー) 2005.10.27, 特許請求の範囲, 0 0 3 3 & US 2004/0256974 A1 (Claims) & WO 2004/084261 A2 & EP 1566426 A2 & CN 1761835 A	1-30
E, A	WO 2016/111216 A1 (国立大学法人九州大学) 2016.07.14, 実施例, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-30